

**Leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken
in wäßrigen Lösungen von Säuren
– IR-spektroskopische Untersuchungen –**

Dag Schiöberg

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken
in wäßrigen Lösungen von Säuren
- IR-spektroskopische Untersuchungen -

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades für
den Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München



vorgelegt von
Dag Schiöberg
München
1975

1. Berichterstatter: Prof.Dr.G.Zundel

2. Berichterstatter: Prof.Dr.G.Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 21.März 1975



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1972 bis Januar 1975 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Herrn Prof.Dr.G.Zundel,

der das Thema dieser Arbeit anregte, möchte ich besonders herzlich für die wertvollen Diskussionen und sein großzügiges Entgegenkommen bei der Durchführung dieser Arbeit danken.

Herrn Dipl.-Phys.A.Hayd danke ich für die Überlassung der Berechnungen des IR-Kontinuums, die er zur gleichen Zeit im Rahmen seiner Doktorarbeit durchgeführt hat.

Herrn Röhrich möchte ich für die rasche Beschaffung von Chemikalien danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Förderung.

Inhalt

	Seite
I. Einleitung	1
II. Experimenteller Teil	3
II.1. IR-Küvette	3
II.2. Korrektur der Extinktionswerte	5
II.2.1. Berücksichtigung der Keilform der Probe	5
II.2.2. Berücksichtigung der Schichtdickenkonstanz	7
II.3. Aufnahme der Spektren	9
III. Theorie	11
III.1. Die Wasserbanden	11
III.2. IR-Kontinuum	13
III.2.1. Polarisierbarkeit und dadurch verursachte Wechselwirkungseffekte	16
III.2.2. Kontinuum bei "symmetrischen" Wasserstoff-Brücken	20
III.2.3. Kontinuum bei unsymmetrischen Wasserstoff-Brücken	20
III.2.4. Berechnung des Kontinuums	22
III.3. Elektrochemische Größen	22
IV. IR-Spektren wäßriger $H_nK_{3-n}PO_4$ -Lösungen	26
IV.1. Bereich $0 \leq n \leq 1$	27
IV.2. Bereich $1 \leq n \leq 2$	33
IV.3. Bereich $2 \leq n \leq 3$	36
IV.4. Bereich $k > 0$ und $l > 0$	39
V. IR-Kontinuum wäßriger Säurelösungen	42
V.1. Die Änderung des Spektrenuntergrundes wäßriger Säurelösungen in Abhängigkeit vom pK_a und von α_w	42
V.1.1. $H_5O_2^+$ als Hauptursache für das IR-Kontinuum in Spektren wäßriger Säurelösungen	42
V.1.2. Definition von E_{rel}	49
V.2. Die Dissoziation von Säuren in wäßrigen Lösungen	54
V.2.1. Das Dissoziationsgleichgewicht	54
V.2.2. Allgemeine Bemerkungen	56
V.2.3. Der Dissoziationsvorgang	58

V.3.	Säuren mit $pK_a < -2$	58
V.4.	Schwefelsäure	58
V.4.1.	Der wahre Dissoziationsgrad von H_2SO_4	61
V.4.2.	Leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken	64
V.5.	Benzolsulfonsäure	68
V.5.1.	Der wahre Dissoziationsgrad	68
V.5.2.	Leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken	71
V.5.3.	p-Toluolsulfonsäure	73
V.5.4.	Allgemeine Bemerkungen	74
V.6.	Phosphorsäure	75
V.6.1.	Der wahre Dissoziationsgrad	75
V.6.2.	Leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken	75
V.6.3.	Allgemeine Bemerkungen	78
V.7.	Carbonsäuren	79
V.7.1.	IR-Banden in Spektren wäßriger Carbonsäure-Lösungen	79
V.7.2.	Wahrer Dissoziationsgrad und leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken	83
V.8.	Einordnung früherer Ergebnisse	88
V.8.1.	IR-Kontinuum von wäßrigen Lösungen protonierter Amine in Abhängigkeit vom pK_a	88
V.8.2.	IR-Spektren von Carbonsäure-Stickstoffbase-Gemischen	91
V.9.	$H^+(H_2O)_n$ in wäßrigen Lösungen und in Kristallen	92
V.9.1.	Flüssigkeiten	93
V.9.2.	Kristalle	96
VI.	IR-Kontinuum, Aktivitätskoeffizienten und Leitfähigkeiten wäßriger HCl-Lösungen mit Zusatz von Neutralsalzen	98
VI.1.	Aktivitätskoeffizienten und Leitfähigkeiten	98
VI.1.1.	Aktivitätskoeffizienten	98
VI.1.2.	Spezifische Leitfähigkeit	101
VI.2.	Wasserbanden und IR-Kontinuum	102
VI.2.1.	Wasserbanden	102
VI.2.2.	Kontinuumsänderung - Befunde	102
VI.2.3.	Deutung der Kontinuumsänderung	109
VI.3.	Deutung der elektrochemischen Befunde	112

VII.	Temperaturabhängigkeit des Kontinuums	114
VII.1.	Salzsäure	114
VII.2.	p-Toluolsulfonsäure	117
VIII.	Zusammenfassung	118
	Literatur	121

I. Einleitung

Bei Untersuchungen wäßriger Säure- und Laugelösungen beobachteten Suhrmann und Breyer 1933 eine kontinuierliche Absorption im Oberschwingungsbereich von IR-Spektren (1). Anfang der sechziger Jahre fand Ackermann ein IR-Kontinuum auch im Grundschiebungsbereich (2). Inzwischen wurde dieses Kontinuum im Bereich der Grundschiebung an zahlreichen Systemen untersucht. So fanden Zundel et al. eine kontinuierliche Absorption in IR-Spektren hydratisierter saurer und basischer Polyelektrolyte (3)-(5). Aus den Befunden wurde auf die H_5O_2^+ Gruppierungen als Ursache für das Kontinuum im Sauren geschlossen. In Analogie dazu führte man im Basischen das Kontinuum auf die H_3O_2^- Gruppierungen zurück. Die theoretische Behandlung des Problems wurde zunächst analytisch (6) und später mit Hilfe von ab initio Rechnungen (SCF-Methode) vorgenommen (7)(8). Danach entspricht der Potentialverlauf der Wasserstoff-Brücken in H_5O_2^+ bzw. H_3O_2^- einem Doppelminimumpotential oder einem Potential mit einer sehr breiten Mulde. Ferner zeigte die Rechnung, daß die Polarisierbarkeit dieser Wasserstoff-Brücken von der Größenordnung 10^{-22} cm^3 und damit ungefähr zwei Größenordnungen größer als übliche Polarisierbarkeiten von Elektronensystemen ist (6).

Weitere Untersuchungen ergaben, daß auch andere Wasserstoff-Brücken in IR-Spektren ein Kontinuum bewirken und damit gleichfalls sehr leicht polarisierbar sein müssen. In wäßrigen Lösungen halb-protonierter Amine sind die $(\text{NH}\cdots\text{N})^+$ Gruppierungen die Ursache für ein Kontinuum (9) (10). Entsprechendes gilt für $(\text{NH}\cdots\text{N})^-$ Brücken in halb-deprotonierten Systemen (11). Auch Gemische von Carbonsäuren und Stickstoffbasen zeigen eine kontinuierliche Absorption (12). In Kap.IV und V werden eine Reihe von neuen Beispielen hinzukommen.

Der bisher einzige experimentelle Hinweis darauf, daß H_5O_2^+ Gruppierungen ein IR-Kontinuum verursachen, wurde den IR-Spektren hydratisierter Polystyrolsulfonsäure-Folien entnommen (4)(13)(14). In Kap.V der vorliegenden Arbeit wird nachgewiesen, daß die H_5O_2^+ Gruppierungen als Haupt-

ursache für die kontinuierliche Absorption in IR-Spektren wäßriger Säurelösungen angesehen werden müssen. Darüber hinaus werden die IR-Spektren wäßriger Säurelösungen verschiedenen starker Säuren ($\text{pK}_a = -11$ bis 7) bei unterschiedlichen Konzentrationen untersucht. Diesen Untersuchungen liegen folgende Fragen zugrunde: Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem IR-Kontinuum einer bestimmten Säure und deren Azidität (ausgedrückt durch den pK_a -Wert), und wie hängt der wahre Dissoziationsgrad α_w (ermittelt aus den dafür charakteristischen IR-Banden) mit diesen Größen zusammen? Die Diskussion dieser Zusammenhänge ermöglicht Aussagen darüber, welche Wasserstoff-Brücken in wäßrigen Säurelösungen neben H_5O_2^+ zum Kontinuum beitragen und damit leicht polarisierbar sein müssen. Außerdem erlaubt die Klärung dieser Fragen eine detailliertere Beschreibung der Vorgänge bei der Dissoziation, als dies beispielsweise durch elektrochemische Meßergebnisse möglich ist. Es wird sich nämlich zeigen, daß diese Vorgänge von Säure zu Säure verschieden sind. Schließlich werden Befunde früherer Untersuchungen in das Ergebnisschema eingeordnet.

Systematische Untersuchungen von Schwabe haben gezeigt, daß bei Zusatz von Salzen zu Säuren konstanter Konzentration der pH-Wert linear mit der Salzkonzentration fällt, der dekadische Logarithmus der Protonenaktivität bzw. -aktivitätskoeffizienten also linear steigt (15)(16). IR-Spektren vergleichbarer Lösungen werden in dieser Arbeit untersucht (Kap. VI) und die Änderung des Kontinuums mit der pH-Wert-Änderung verglichen. Damit kann der Deutung aus der Sicht thermodynamischer Größen eine Erklärung vom Standpunkt molekularer Vorgänge hinzugefügt werden. Dieser Versuch ermöglicht, die Beobachtungen des Einflusses von "äußeren" Feldern (hervorgerufen durch die Ionen der Salze) auf die sehr leicht polarisierbaren Wasserstoff-Brücken.

Schließlich wird in Kap. VII noch der Temperatureinfluß auf diese Wasserstoff-Brücken untersucht. Dazu wurden IR-Spektren verschiedener Säuren bei verschiedener Temperatur (20°C - 90°C) aufgenommen und die Änderung des Kontinuums mit der Temperatur ermittelt.

II. Experimenteller Teil

In der vorliegenden Arbeit wird hauptsächlich das IR-Kontinuum von wäßrigen Säurelösungen untersucht. Dazu war es notwendig, die Kontinuumsextinktion genau zu vermessen. Die Extinktionswerte mußten bei definierten Wellenzahlen ermittelt werden, damit ein Vergleich der Ergebnisse einzelner Meßreihen möglich wurde. Als günstig erwiesen sich der Bereich bei 1900 cm^{-1} und bei 1500 cm^{-1} , da hier der Spektrenuntergrund am wenigsten durch Banden und deren Ausläufer beeinträchtigt wird.

II.1. IR-Küvette

Die Küvette, die bei den Messungen als Probenträger diente, hatte insbesondere zwei Forderungen zu erfüllen. Erstens mußte die Schichtdicke der Probe (etwa $13\text{ }\mu$) sehr genau reproduzierbar sein und zweitens durften die von der Lösung benetzten Küvettenteile von dieser nicht angegriffen werden.

Bei früheren Messungen wurden meist Küvetten mit verstellbarer Schichtdicke verwendet. Ihr Aufbau ist bei Kampschulte-Scheuing (17) beschrieben. Es hat sich jedoch gezeigt, daß ein Probenträger mit nur einer möglichen Einstellung der Schichtdicke diese genauer reproduziert (18). Daher wurde der letztere Typ für die Messungen gewählt und weiterentwickelt.

Als Küvettenfenster wurden je nach Lösung Si- bzw. Ge-Scheiben verwendet (z.B. wird Silizium von starken Laugen angegriffen, Germanium nicht; dagegen wird Germanium von stark oxydierenden Säuren - beispielsweise von Salpetersäure - zersetzt, Silizium nicht). In Abb.1a sind die Spektren von Ge und Si wiedergegeben. Wie daraus ersichtlich, können Spektren mit Germanium-Küvette in einem Wellenzahlenbereich von 4000 bis 600 cm^{-1} und mit Silizium-Küvette von 4000 bis 200 cm^{-1} (mit einer Unterbrechung bei 620 cm^{-1} , wegen der starken Si-Bande an dieser Stelle) aufgenommen werden.

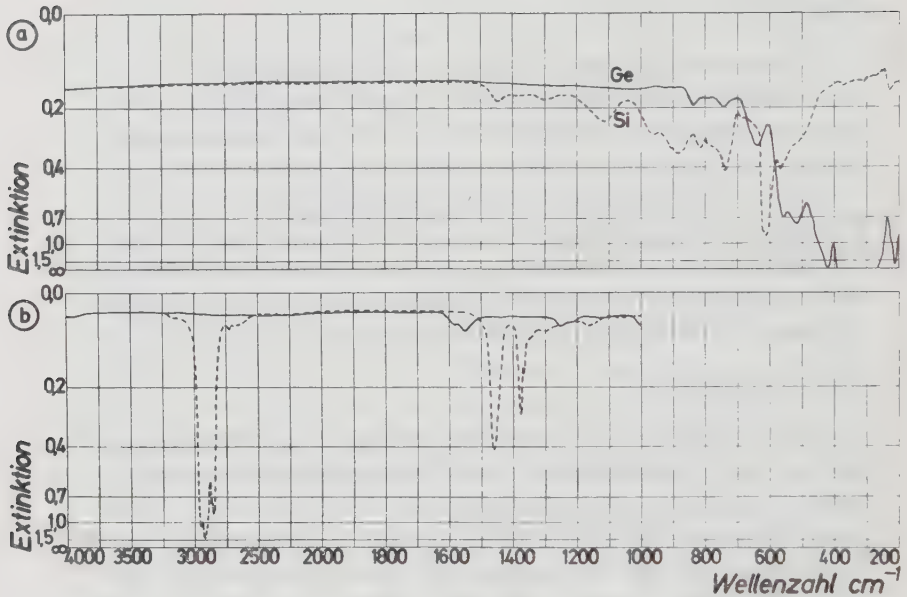


Abb.1: IR-Spektren von
 a) Germanium und Silizium und
 b) Paraffin und Tetrachlorkohlenstoff.

Die Scheiben glatt poliert und im gewünschten Abstand angeordnet, haben wegen der hohen Reflexionskoeffizienten ganz erhebliche Interferenzeffekte zur Folge. Die Hauptschwierigkeit bei der Küvettenherstellung war, diese unerwünschte Begleiterscheinung zu beseitigen. Als sehr wirkungsvoll erwies es sich, eines der beiden Küvettenfenster mit einem Keilschliff zu versehen. Die mittlere Tiefe des Keils hatte dabei der vorgesehenen Schichtdicke zu entsprechen. Auf die mit Keil versehene Scheibe wird die zweite glatt polierte Scheibe aufgepreßt. Außer den beiden Fenstern besteht die Küvette innen aus Teflon und zur Thermostatisierung außen aus einem Kupfermantel. Der Aufbau der Küvette ist bei Herbeck (19) dargestellt. Ein Temperaturfühler, der von außen bis knapp an die Küvettenfenster heranreicht, ermöglicht die Einstellung definierter Temperaturen.

Die Schichtdicke der Küvette wurde mit Hilfe der Benzolbanden bei 1959 cm^{-1} und bei 1815 cm^{-1} bestimmt. Die Extinktionswerte dieser Banden entsprechen dabei einer bestimmten Schichtdicke. Vor der eigentlichen Bestimmung der Schichtdicke einer neuen Küvette mußte also bekannt sein, wie Extinktion und Schichtdicke zusammenhängen. Dieser Zusammenhang wurde mit Hilfe von Küvetten mit variabler Schichtdicke bestimmt. Dazu wurden die Extinktionswerte der Benzolbanden für verschiedene Schichtdicken von $20\text{ }\mu$ bis $50\text{ }\mu$ ermittelt. In diesem Schichtdickenbereich ist das Lambert-Beer'sche Gesetz gut erfüllt und es ergibt sich eine lineare Änderung der Extinktion (E) mit der Schichtdicke (d): $E \sim d$. Als Diagramm aufgetragen, läßt sich daraus unmittelbar die mittlere Schichtdicke für die neuen Küvetten ablesen, sobald für diese Küvetten die Extinktionswerte der genannten Benzolbanden bestimmt worden sind.

II.2. Korrektur der Extinktionswerte

II.2.1. Berücksichtigung der Keilform der Probe

Bei einem von IR- Licht durchstrahlten Keil gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz nicht mehr. Daher war es notwendig, für Küvetten mit Keilschliff den Maßstab der Extinktionsskala zu korrigieren. Dies kann experimentell durch Spektrenaufnahme geeigneter Gemische organischer Flüssigkeiten geschehen, die nicht wesentlich miteinander wechselwirken. Als geeignet erwies sich ein Gemisch von Paraffin und Tetrachlorkohlenstoff (Abb.1b). In Abb.2b ist die Extinktion der Paraffinbande bei 2940 cm^{-1} in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Paraffin:Tetrachlorkohlenstoff aufgetragen. Der Anstieg sollte bei Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes linear verlaufen. Die Linearität ist nur bei kleinen Extinktionswerten erfüllt. Aus der verlängerten Anfangsgeraden und der tatsächlich gemessenen Extinktionskuve läßt sich, wie in Abb.2a dargestellt, eine neue Skala für die Extinktionswerte ermitteln. Damit können die korrigierten Extinktionswerte direkt aus den Spektren abgelesen werden.

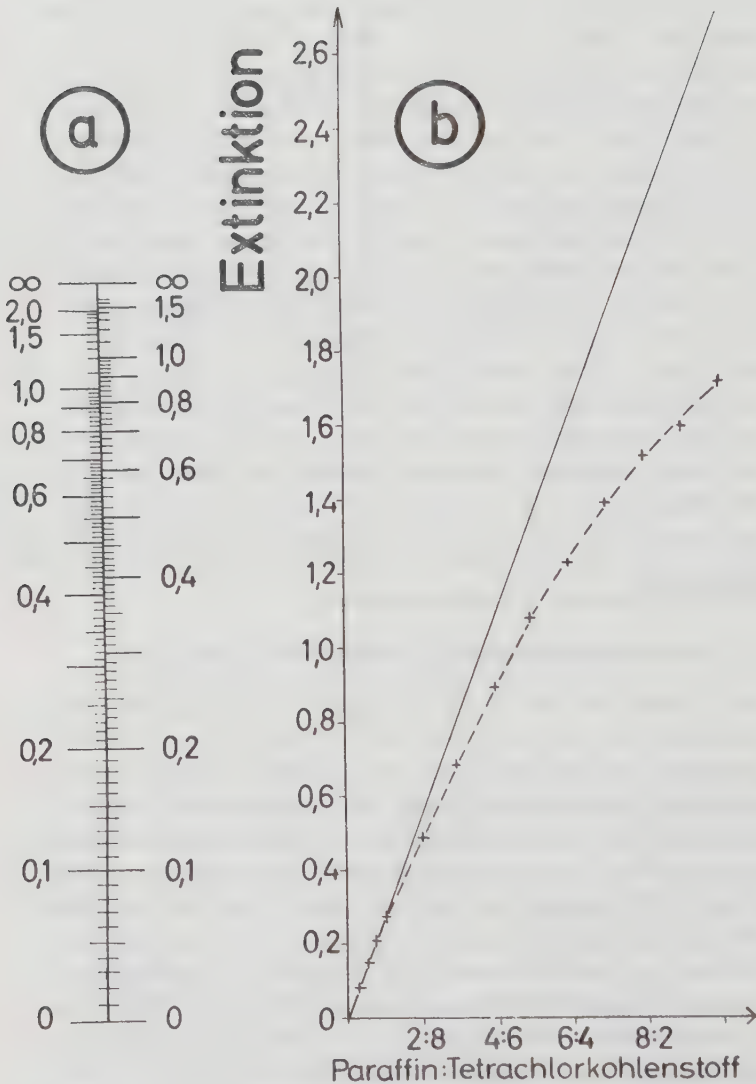


Abb.2: a) Ursprüngliche (rechts) und korrigierte (links) Skala der Extinktionswerte. b) Extinktion der Paraffinbande bei 2940 cm⁻¹ in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Paraffin:Tetrachlorkohlenstoff.

Im vergangenen Abschnitt wurde bei der Schichtdickenbestimmung vorausgesetzt, daß Schichtdicke und Extinktionswerte einander proportional sind. Abb.2b zeigt nun, daß dies nur mit Einschränkung gilt, nämlich für Extinktionswerte $< 0,2$. Die Extinktionswerte der Benzolbanden für die neu hergestellten Küvetten waren gleichfalls kleiner als 0,2. Daher war es zulässig, die lineare Abhängigkeit von Extinktion und Schichtdicke bei der Schichtdickenbestimmung zu verwenden.

II.2.2. Berücksichtigung der Schichtdickenkonstanz

Bei der Auswertung der Spektren wäßriger Lösungen interessierte hauptsächlich die Änderung des Spektrenuntergrundes bei definierten Wellenzahlen. Die Änderung bezieht sich dabei auf das Wasserspektrum und wird durch die Differenz der Extinktionswerte (E) ausgedrückt: $\Delta E = E(\text{Lösung}) - E(\text{Wasser})$. Damit sind alle Wechselwirkungen der gelösten Substanz mit den Wassermolekülen erfaßt, die eine Änderung des Spektrenuntergrundes bewirken.

Bei der Aufnahme der Spektren mit derselben Küvette war das vom IR-Licht durchstrahlte Probenvolumen für alle Messungen konstant. Nun ändert sich bei verschiedenen Lösungen i. a. der Wasseranteil/Volumen. Dementsprechend ändert sich der Anteil von $E(\text{Wasser})$, der bei der Bestimmung von ΔE berücksichtigt werden muß. In den folgenden Abschnitten wird beschrieben, wie ΔE bei den verschiedenen Meßreihen bestimmt wurde.

a) Wäßrige Säurelösungen bei konstanter Temperatur (Kap.V)

Die Fragestellung dieser Meßreihe war, welche Änderung des Spektrenuntergrundes bewirken x Mole/l einer Säure in wäßriger Lösung? Dazu wurden Spektren entsprechender Molarität aufgenommen. Bei gleicher Probenschicht waren dann natürlich weniger Wassermoleküle im Strahlengang als bei der Aufnahme des reinen Wasserspektrums. Dies berücksichtigt, ergibt sich für die tatsächliche Änderung des Spektrenuntergrundes:

$$\Delta E = E(S, W) - \frac{m_W(S, W)}{55,3} E(W) ,$$

$E(W)$ = Extinktion des Wassers,

$E(S, W)$ = Extinktion der wäßrigen Säurelösung,

$m_W(S, W)$ = Mole Wasser pro Liter Säurelösung.

Bei der Bestimmung der Extinktionswerte von H_2SO_4 für die 1. Dissoziationsstufe (E_1) wurde folgendermaßen vorgegangen. Zum einen wurde der Kontinuumsanstieg von H_2SO_4 ($E(H_2SO_4)$) und zum anderen von $KHSO_4$ ($E(KHSO_4)$) ermittelt. Die Differenz dieser Größen ist $E_1 = E(H_2SO_4) - E(KHSO_4)$. Entsprechend wurde der Extinktionswert für die 1. Dissoziationsstufe von H_3PO_4 ermittelt: $E_1 = E(H_3PO_4) - E(H_2KPO_4)$.

b) Wäßrige Neutralsalz-Säure-Lösungen bei konstanter Temperatur (Kap. VI)

Bei dieser Meßreihe sollte die Änderung des Spektruntergrundes wäßriger Säurelösungen bestimmt werden, die bei Zusatz von Neutralsalzen zu diesen Lösungen beobachtet werden kann. Ausgangspunkt war eine wäßrige Säurelösung konstanter Konzentration. Mit der Neutralsalzzugabe wurde zwangsläufig die Anzahl der Säuremoleküle/Volumen geändert. Diese Änderung gilt natürlich auch bei der Spektrenaufnahme für die Säuremoleküle im Strahlengang. Um die Auswirkung der Salze in den Säurelösungen richtig beurteilen zu können, muß die Extinktion so umgerechnet werden, daß sie sich immer auf die gleiche Anzahl von Säuremolekülen bezieht. Damit ergibt sich für ΔE :

$$\Delta E = \frac{m_S(S, W)}{m_S(S, N, W)} E(S, N, W) - \frac{m_W(S, W)}{55,3} E(W) ,$$

$E(S, N, W)$ = Extinktion der wäßrigen Neutralsalz-Säure-Lösung,

$m_S(S, W)$ = Mole Säure pro Liter wäßriger Säurelösung,

$m_S(S, N, W)$ = Mole Säure pro Liter wäßriger Neutralsalz-Säure-Lösung.

c) Wäßrige Säurelösungen bei verschiedener Temperatur
(Kap.VII)

Bei dieser Meßreihe ändert sich mit der Temperatur ($t_0 \rightarrow t_1$) die Anzahl der Säuremoleküle im Strahlengang. Die Schichtdicke bleibt auch bei veränderter Temperatur konstant. Die tatsächliche Änderung der Kontinuumsextinktion mit der Temperatur, bezogen auf eine gleiche Anzahl von Säuremolekülen, ergibt sich wie folgt:

$$\Delta E = \frac{m_S(S, W; t_0)}{m_S(S, W; t_1)} (E(S, W; t_1) - \frac{m_W(S, W; t_1)}{m_W(W; t_1)} E(W; t_1)) ,$$

t_0 = Bezugstemperatur,

t_1 = geänderte Temperatur.

Bei den beschriebenen Korrekturen werden den Spektren entnommene Extinktionswerte durch Multiplikation mit einem Faktor geändert. Korrekturen dieser Art sind aber nur zulässig, wenn sich die Extinktion proportional mit der Konzentration ändert, das heißt, wenn das Lambert-Beer'sche Gesetz gilt. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese Bedingung für Küvetten mit keilförmigem Proberaum nicht erfüllt ist. Jedoch ist der Fehler für die kleinen Extinktionsänderungen, wie sie sich aus den Korrekturen ergeben, so gering, daß er vernachlässigt werden kann.

Alle Extinktionswerte, die in den folgenden Kapiteln diskutiert werden, sind - wie beschrieben - korrigiert. Um jeweils die Anzahl der Mole des Wassers, der Säure oder des Neutralsalzes pro Liter Lösung zu bestimmen, mußte die Dichte jeder Probe gemessen werden. Dazu wurde ein 1 ml Pyknometer verwendet.

II.3. Aufnahme der Spektren

Die Spektren wurden mit einem IR-Gitterspektrometer der Firma Perkin Elmer, Modell 325, aufgenommen. Ein dem Gerät angeschlossenes Trockenluftspülgerät sorgte dafür, daß Meß- und Innenraum weitgehend frei von Wasserdampf und Kohlendioxyd waren.

Reflexions- und Absorptionsverluste an der Kuvette wurden im Vergleichsstrahl durch zwei den Kuvettenfenstern entsprechende Germanium- bzw. Siliziumscheiben kompensiert. Um rechtzeitig Änderungen an der Kuvette feststellen zu können, wurde vor jeder Meßreihe ein Wasserspektrum aufgenommen.

Meßbereich war $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ für Germaniumkuvetten und $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ für Siliziumkuvetten. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei 25°C (außer für die Meßreihen bei verschiedener Temperatur) und folgender Geräteeinstellung:

Spaltprogramm:	6,5
Verstärkung:	3,5
Zeitkonstante:	2
Registriereschwindigkeit:	1

Bei Probetemperaturen von mehr als 30°C mußten die Spektren mit gekreuzten Choppern aufgenommen werden, um die Eigenstrahlung der Probe im Bereich kleiner Wellenzahlen zu eliminieren. Das bedeutete 50 %igen Energieverlust, daher mußte die Verstärkung auf 4,5 erhöht und die Registriereschwindigkeit etwas verringert werden.

II.4. Substanzen

Alle verwendeten Substanzen konnten käuflich erworben werden. Es wurde stets die Substanz mit höchstem Reinheitsgrad verwendet.

III. Theorie

Fast alle Untersuchungen in dieser Arbeit beziehen sich auf IR-Spektren wäßriger Lösungen. In den Spektren sind den Kontinua die Banden der gelösten Substanzen und die Wasserbanden überlagert. Bekanntes darüber wird im folgenden kurz zusammengefaßt. Außerdem werden die thermodynamischen Größen angeführt, die bei der Diskussion der Ergebnisse Verwendung finden.

III.1. Die Wasserbanden

Wasser hat in der Dampfphase drei Absorptionsbanden und zwar bei 1595 cm^{-1} , 3657 cm^{-1} und 3756 cm^{-1} (20). Sie sind in dieser Reihenfolge der Scherenschwingung $\delta(\text{OH})$, der symmetrischen $\nu_s(\text{OH})$ und der antisymmetrischen $\nu_a(\text{OH})$ Valenzschwingung zugeordnet (Abb.3).

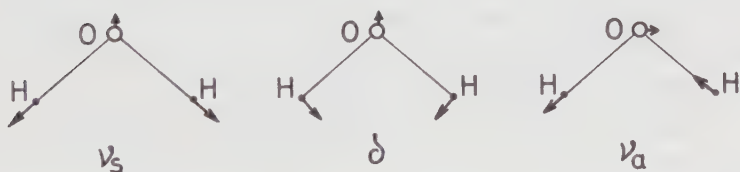


Abb.3: Die Normalschwingungen gasförmiger H_2O -Moleküle.

In flüssigem Wasser sind die Banden sehr breit und abhängig von der Temperatur. Insbesondere wird in flüssigem H_2O nur eine OH-Schwingung beobachtet, da die Schwingung der beiden OH-Gruppen entkoppelt sind (21, S.57 ff). Die Wellenzahlenangaben verschiedener Autoren unterscheiden sich oft beträchtlich. In Tabelle 1 sind einige davon angegeben.

In den Abbildungen von Spektren in dieser Arbeit ist zumeist auch das Wasserspektrum eingetragen, um eine Änderung der Wasserbanden nach Zugabe der Substanz besser

ν	2δ	$\delta + \nu_\beta$	δ	ν_β	Lit.
3395(19°C)	-	2128(21°C)	1646(20°C)	-	(22)
3428	-	2110	1637	-	(23)
3425	3290	-	-	-	(24)
3400	-	2120	1640	710	(25)
3450(25°C)	3225(25°C)	2115(25°C)	1645(25°C)	-	(26)
-	-	-	-	705	(27)
3450	3225	-	1640	-	(28)(29)

Tab.1: IR-Banden von flüssigem Wasser (in cm^{-1}).

kenntlich zu machen (z.B. Abb.4). Gegenüber anderen Befunden (Tab.1) können bei den eigenen Wasserspektren die Banden um 3400 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} nicht mehr voneinander getrennt werden, dazu war die Probenschicht zu dick. Die Banden um 3420 cm^{-1} wird der $\nu(\text{OH})$ Valenzschwingung zugeordnet und als Ursache für die Bande um 3250 cm^{-1} wird die Oberschwingung der Scherenschwingung $2\delta(\text{OH})$ angesehen. Die Bande um 3250 cm^{-1} gewinnt ihre Intensität durch Fermiresonanz von der Valenzschwingung (30).

Wesentlich für die Eigenschaften von flüssigem Wasser sind die Wasserstoff-Brücken über die die H_2O -Moleküle miteinander verknüpft sind. In Eis sind die Wassermoleküle in Tridymitstruktur angeordnet und liegen als molekulare Sechsringe vor (31). Dabei haben die Wasserstoff-Brücken den optimalen Winkel von 0°C . Röntgenstrebefunde zeigten eine Weiterexistenz einer weitgehend eisartigen Nahordnung auch in flüssigem Wasser (32). Luck hat näherungsweise den Anteil an freien OH-Gruppen, die nicht über Wasserstoff-Brücken assoziiert sind, bestimmt (33)(34). Dieser Anteil beträgt für H_2O -Schmelze bei 0°C etwa 10% und steigt nur langsam mit der Temperatur nahezu linear an.

Wegen der zwischenmolekularen Verknüpfung werden neben den innermolekularen Schwingungen auch zwischenmole-

kulare beobachtet. Genauere Untersuchungen unterscheiden 2 Torsionsschwingungen ν_β (Bezeichnung nach Pimentel und McClellan (35)) und eine Translationsschwingung ν_δ . Die Banden von ν_β um 700 cm^{-1} und um 500 cm^{-1} sowie die ν_δ -Bande um 150 cm^{-1} wurden sowohl bei Untersuchungen an Flüssigkeiten (27)(28) als auch an Eis (36)(37) gefunden.

Schließlich beobachtet man im Wasserspektrum noch eine Bande um 2110 cm^{-1} , die zumeist einer Kombinations-schwingung $\nu_\beta + \delta$ zugeordnet wird.

Bei Ausbildung einer Wasserstoff-Brücke $AH \cdots B$ ändert sich die $\nu(OH)$ Valenz- und die $\delta(OH)$ Deformations-schwingung gegenüber dem ungebundenen Zustand. Im IR-Spektrum verschiebt sich die $\nu(OH)$ Bande zu kleineren Wellenzahlen hin, denn der Potentialtopf, in dem der H-Kern schwingt, wird aufgeweitet. Dadurch rücken die Energieniveaus zusammen und wegen der Proportionalität von Energie und Wellenzahlenwerten wird die $\nu(OH)$ Bande bei niedrigeren Wellenzahlen beobachtet. Andererseits wird die Kraftkonstante der Deformationsschwingung größer, da eine Auslenkung von H senkrecht zur Brückenachse durch die Wasserstoff-Brücken erschwert wird. Dadurch wird eine Verschiebung der Scherenschwingung nach größeren Wellenzahlen hin bewirkt (39).

III.2. IR-Kontinuum

In Abb.4 sind Spektren wäßriger HCl- und KOH-Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen wiedergegeben. Deutlich ist der Anstieg des Kontinuums mit der Konzentration zu erkennen. Ursache dafür sind die Wasserstoff-Brücken in $H_5O_2^+$ (Kap.V) bzw. $H_3O_2^-$. In Abb.5 ist der Anstieg des Kontinuums von wäßrigen HCl-Lösungen mit der Konzentration dargestellt und daneben der von wäßrigen Laugelösungen. Wie sind nun die Wasserstoff-Brücken beschaffen, die im Spektrum eine kontinuierliche Absorption verursachen?

Eine sehr wichtige Eigenschaft weitgehend symmetrischer Wasserstoff-Brücken ist die Bereitschaft des Protons

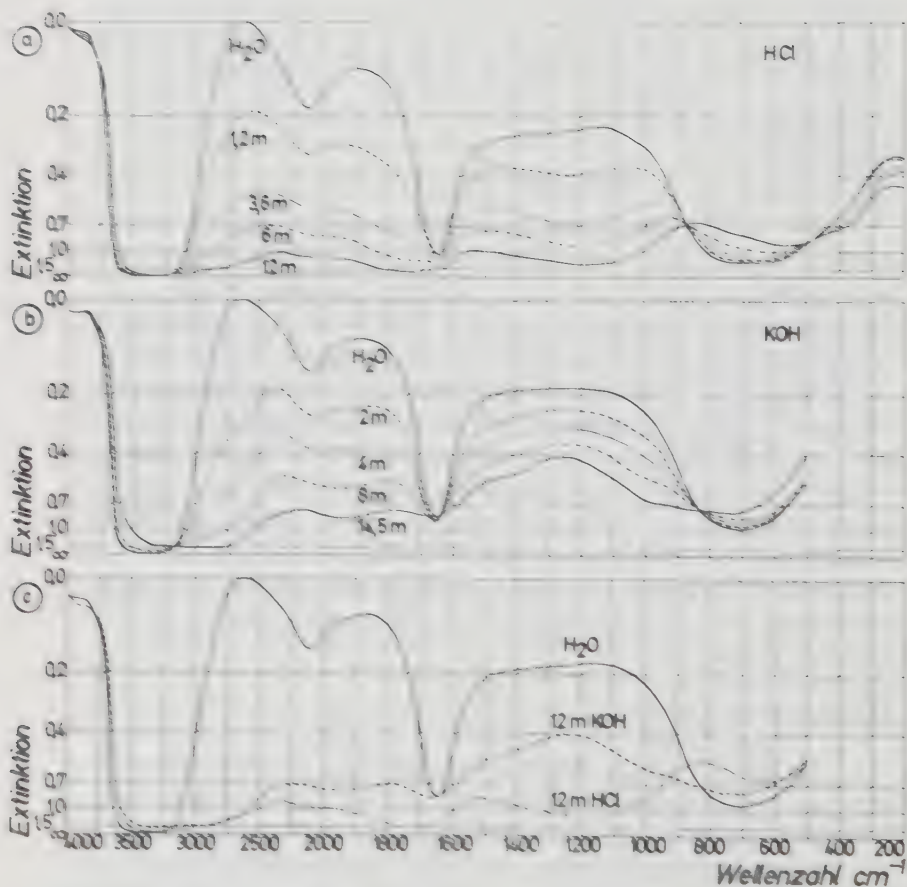


Abb. 4: IR-Spektren wässriger Lösungen (Konzentrationsangaben in Mol/l):

- a) HCl (Si-Küvette; Schichtdicke: 13,6 μ),
- b) KOH (Ge-Küvette; Schichtdicke: 10,0 μ),
- c) KOH und HCl (Ge-Küvette; Schichtdicke: 10,0 μ).

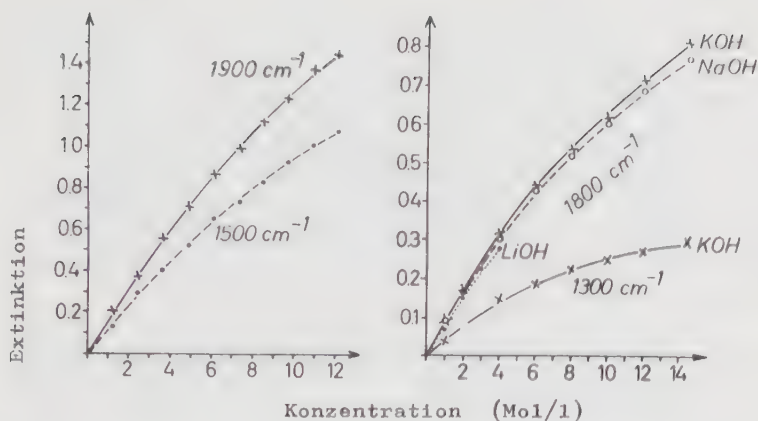


Abb. 5: Kontinuierliche Absorption in Abhängigkeit von der Konzentration (Mol/l) und bezogen auf 10 μ Probenschicht von
 a) wäßriger HCl-Lösung (um 1900 und 1500 cm⁻¹),
 b) wäßriger KOH-, NaOH- und LiOH-Lösung (um 1800 und 1300 cm⁻¹).

innerhalb dieser Brücke seine Position zu wechseln. Damit ergibt sich folgendes Gleichgewicht:



Ist die Donatoreigenschaft von AH (bzw. die Akzeptoreigenschaft von A⁻) vergleichbar mit der von BH⁺ (bzw. von B), dann ist der Potentialverlauf in der Brücke ein Doppelminimum oder eine breite flache Mulde. Ist A⁻ gegenüber B ein stärkerer Akzeptor, befindet sich die tiefere Potentialmulde bei A⁻ und umgekehrt. Entsprechend ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den H-Kern bei A⁻ bzw. B größer oder kleiner. Sind die Akzeptoren A⁻ und B gleich kräftig, so ist der Potentialverlauf in der isolierten Wasserstoff-Brücke ein symmetrisches Doppelminimum bzw. eine flache breite symmetrische Mulde.

Von besonderer Bedeutung sind die geladenen Brücken (AH⁺...B)[±]. Entsprechende Beispiele sind H₂OH⁺...OH₂ und

HOH...OH. Der H-Kern verbleibt nur für eine bestimmte Verweilzeit an einem O-Atom. Dann wechselt er in die benachbarte Potentialmulde über. Die Verweilzeit von H^+ (also die Zeitdauer, während der H_3O^+ existiert) ist von der Höhe des Potentialwalls und dem O-O Abstand abhängig. Mit Hilfe verschiedener Rechenmethoden wurden die Potentialeigenschaften und die Lebensdauer der Grenzstrukturen ermittelt (40)-(43). Im folgenden wird beschrieben, wie sich das Zustandekommen des IR-Kontinuums erklärt (6), (8) und (44; Kap. X, XIV und XV).

III.2.1. Polarisierbarkeit und dadurch verursachte Wechselwirkungseffekte

In einem Potential, wie es Abb. 6b zeigt, ist die Zustandsfunktion des Grundzustandes eine symmetrische Funktion ψ_{0+} , die des ersten angeregten eine unsymmetrische Funktion ψ_{0-} (Abb. 6a). In beiden Zuständen hat das Proton

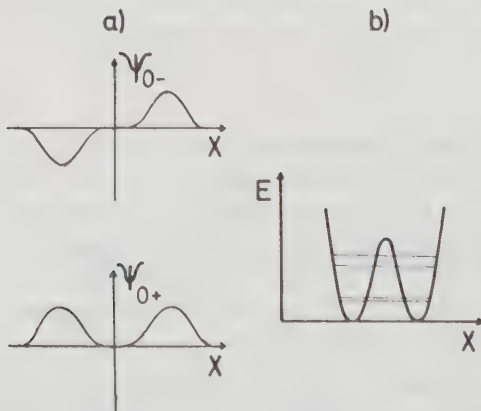


Abb. 6: a) Wellenfunktionen ψ_{0-} und ψ_{0+} und
b) Potentialkurve einer isolierten symmetrischen Wasserstoff-Brücke mit tunnelndem Proton.

auf jeder Seite die gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Abstand der Niveaus ist $h\nu_0$, wobei im völlig symmetrischen Fall ν_0 die sogenannte Tunnelfrequenz ist, mit der sich das Teilchen im Potential hin und her bewegt. Da die beiden untersten Zustände nur wenig voneinander entfernt sind, reicht ein kleines elektrisches Feld aus, um dem Grundzustand den angeregten Zustand beizumischen. Das hat eine unsymmetrische Ladungsverteilung zur Folge, das heißt, die Brücke ist sehr leicht polarisierbar. Diese Polarisierbarkeit ist für die Wasserstoff-Brücke in H_5O_2^+ von der Größenordnung 10^{-22} cm^3 und damit ungefähr zwei Größenordnungen größer als die gewöhnliche Elektronenpolarisierbarkeit. Der Einfluß der Umgebung auf die Wasserstoff-Brücken wird durch diese ungewöhnlich hohe Polarisierbarkeit bewirkt.

1) Wechselwirkung der sehr leicht polarisierbaren Wasserstoff-Brücken mit Ionen und Solvatmolekülen (induzierte Dipolwechselwirkung): Das elektrische Feld der Anionen und die Dipolfelder der Lösungsmittelmoleküle, die den Brücken benachbart sind, polarisieren diese mehr oder weniger weitgehend. Die Stärke dieser Felder beträgt etwa $10^6 - 2,5 \cdot 10^7 \text{ Volt/cm}$. Durch solche Felder rücken die unteren Niveaus bis zu mehr als 1000 cm^{-1} auseinander (Abb.7). Der Grundzustand wird dabei erniedrigt. Letzteres zeigt, daß es sich bei dieser Wechselwirkung um Anziehungskräfte handelt.

2) Wechselwirkung der sehr leicht polarisierbaren Wasserstoff-Brücken untereinander: Der wechselseitige Einfluß der Brücken wird vor allem dadurch bestimmt, ob es sich um geladene oder ungeladene Brücken handelt. Geladene Brücken beeinflussen sich in erster Linie durch induzierte Dipolwechselwirkung. Daneben wirken sogenannte Protonendispersionskräfte, die bei ungeladenen Brücken den Hauptteil der Wechselwirkung ausmachen. Ihre Wirkungsweise erklärt sich folgendermaßen: Die Protonenbewegungen in den Brücken sind durch die von den fluktuierenden Protonen verursachten Feldern mehr oder weniger korreliert. Die

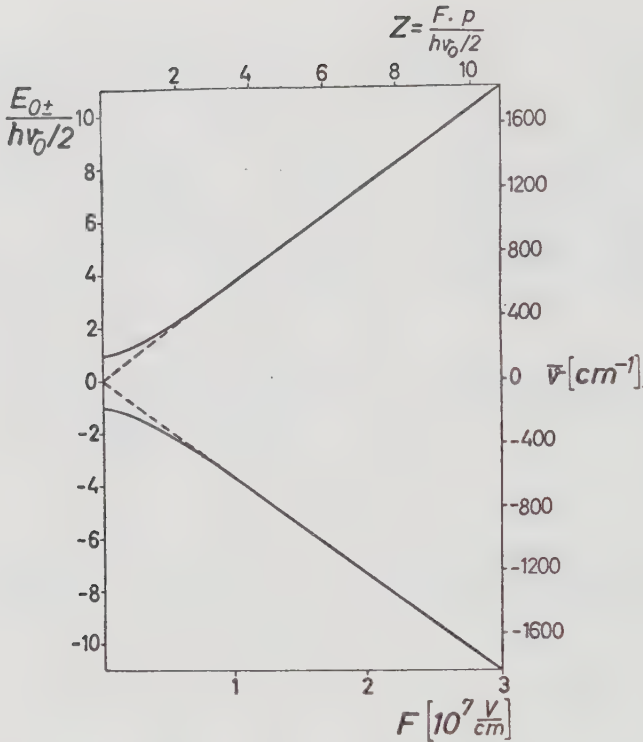


Abb.7: Verschiebung der Energieniveaus in einer Wasserstoff-Brücke mit tunnelndem Proton in Abhängigkeit vom elektrischen Feld F (6).

Größe der Kopplungskräfte, die die Korrelation bewirken, wurde mit Hilfe einer Störungsrechnung abgeschätzt (45). Das Ergebnis zeigt Abb.8 und Gl.1. Das Energieniveau E_{o+o+} eines Brückenpaares wird durch diese Wechselwirkung abgesenkt, das Niveau E_{o-o-} dagegen um den gleichen Betrag angehoben. Das Bild zeigt weiter, daß die Entartung des Niveaus E_{o+o-} aufgehoben wird. Mit abnehmendem Abstand der Wasserstoff-Brücken spaltet das Niveau mehr und mehr auf. Als Verschiebung des untersten Niveaus ΔE_{o+o+} , die der von den Protonen bevorzugt besetzte Term als Folge

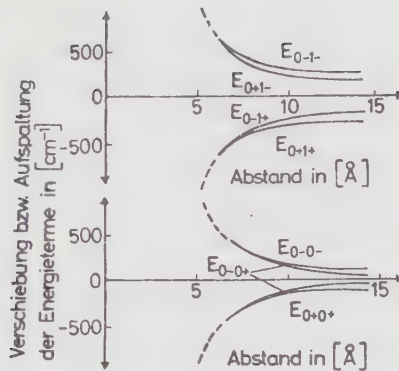


Abb.8: Verschiebung bzw. Aufspaltung ΔE der Energieterme zweier tunnelnder Protonen in Abhängigkeit vom Abstand der Wasserstoff-Brücken (45).

der Wechselwirkung erfährt, ergibt die Rechnung (45):

$$\Delta E_{0+0+} = h\nu_0 \left[1 - \sqrt{1 + \left(\frac{p^2}{\epsilon h \nu_0} \cdot \frac{g}{R^3} \right)^2} \right] \quad (Gl.1)$$

ν_0 : Tunnelfrequenz

p : Dipolmoment der Protonengrenzstruktur

g : Faktor, der die gegenseitige Orientierung der Brücken berücksichtigt ($-2 \leq g \leq +2$)

R : Abstand zwischen den Brücken

ϵ : Dielektrizitätskonstante

Aus der Absenkung des Grundniveaus E_{0+0+} läßt sich schließen, daß zwischen den polarisierbaren Wasserstoff-Brücken Anziehungskräfte wirken. Diese werden Protonendispersionskräfte genannt. Sie sind ihrer Natur nach ähnlich den van der Waals Kräften.

3) Die Protonenübergänge in solchen Wasserstoff-Brücken koppeln mit Übergängen niedriger Wellenzahlen besonders mit zwischenmolekularen Schwingungen. Die Auswirkung dieser Kopplung kann direkt aus den Spektren ersehen werden (Abb.4). Die Torsionsschwingung ν_β des Wassers bei 710 cm^{-1}

geht mit zunehmender Säure- bzw. Laugekonzentration - also mit Zunahme der Konzentration leicht polarisierbarer Brücken - zurück. Erwartungsgemäß verschwindet auch die Bande um 2120 cm^{-1} , da sie als Kombinationsschwingung $\delta + \nu_{\beta}$ von der Torsionsschwingung mit erzeugt wird.

4) Die Protonenübergänge in den Brücken koppeln außerdem mit der Brückenstretschwingung. Dies hat ein Anwachsen der Zahl der Übergänge zur Folge.

III.2.2. Kontinuum bei "symmetrischen" Wasserstoff-Brücken

Die Wechselwirkungen der polarisierbaren Wasserstoff-Brücken mit ihrer Umgebung sind die Ursache für die Entstehung der Mannigfaltigkeit von Energieniveaudifferenzen. Denn betrachtet man die Struktur einer Flüssigkeit, so sieht man, daß in ihr die Abstände und die Orientierungen der Wasserstoff-Brücken zueinander und zu den benachbarten Ionen eine statistische Mannigfaltigkeit von Werten durchlaufen. Ein solches Wertespektrum müssen demzufolge auch die Energieniveaudifferenzen annehmen. Diese Kontinuität von Energieniveaudifferenzen ist direkte Ursache für das beobachtete IR-Kontinuum. Die Kontinuumsabsorption beginnt im Grundswingungsbereich bei 3500 cm^{-1} und erstreckt sich nach kleineren Wellenzahlen.

III.2.3. Kontinuum bei unsymmetrischen Wasserstoff-Brücken

Eine Wasserstoff-Brücke, die - isoliert von ihrer Umgebung - symmetrisch ist, wird durch Überlagerung äußerer Felder unsymmetrisch. In Abb.9 ist dies am Beispiel von H_5O_2^+ dargestellt. Diese Bilder erhält man auch für Wasserstoff-Brücken $(\text{AH}\cdots\text{B})^+$, in denen die Akzeptoren A und B nicht gleich sind. Je nach A-B Abstand und Unsymmetrie der Brücken sind verschiedene Effekte zu beobachten.

Für relativ große A-B Abstände ($2,8\text{ \AA}$ in Abb.9) sind Übergänge nur im Bereich von 3000 bis 1600 cm^{-1} möglich. So wird beispielsweise in Spektren wäßriger Lösungen protonierter Stickstoff-Basen mit $\text{pK}_a > 10$ eine kontinuierliche Absorption in diesem Wellenzahlenbereich beobachtet (10).

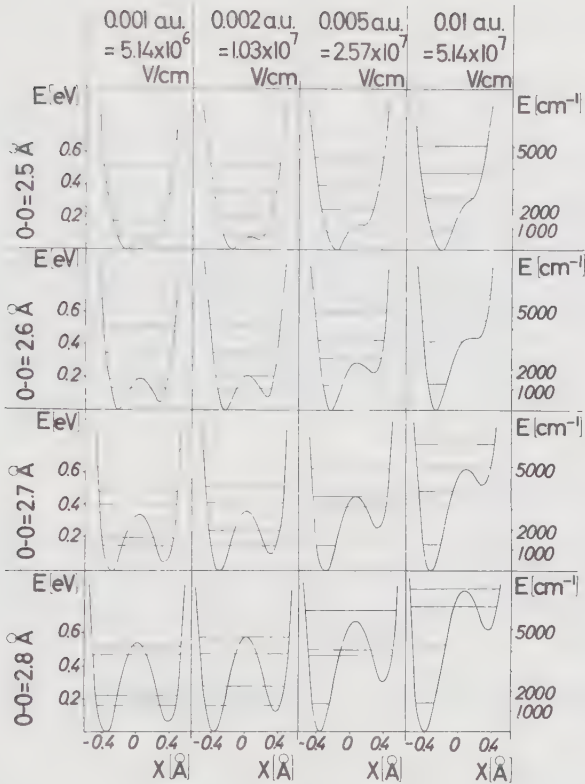


Abb.9: Änderung des Doppelminimumpotentials von H_3O^+ mit einem äußeren Feld bzw. mit dem O-O Abstand (27).

Werden die Brücken noch unsymmetrischer, nimmt auch die Polarisierbarkeit weiter ab. An Stelle der kontinuierlichen Absorption treten dann die Banden der $\nu(\text{AH})$ - und der Deformationsschwingung in der Brücke, sowie deren Bandenausläufer.

Für relativ kleine A-B Abstände (2,5 Å in Abb.9) ist eine kontinuierliche Absorption nur noch im Wellenzahlenbereich $<1500 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten. Ein solches Kontinuum

wird beispielsweise von $\text{CCl}_3\text{COOH} \cdots ^-\text{ONO}_2$ Brücken verursacht (48).

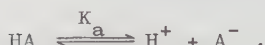
III.2.4. Berechnung des Kontinuums

Das Resultat von Berechnungen (SCF-Methode) für H_5O_2^+ ist wie beim experimentellen Befund eine kontinuierliche Absorption über einen großen Wellenzahlenbereich (Abb.10). Wie aus Abb.10a und b hervorgeht, stimmt die Intensität der errechneten Kontinua mit den gemessenen gut überein. Auch die Struktur des Kontinuums wird weitgehend richtig wiedergegeben. Die berechnete Intensität ist lediglich im Bereich größerer Wellenzahlen etwas zu stark und das Maximum bei 1200 cm^{-1} (experimentell ermittelt) erscheint bei zu kleinen Wellenzahlen.

III.3. Elektrochemische Größen

In diesem Abschnitt werden einige Begriffe eingeführt, wie sie zumeist auch in den Lehrbüchern zu finden sind (49)(50). Die elektrochemischen Meßgrößen sind Schwabe (15) entnommen.

Der pK_a -Wert: Ausgangspunkt ist das Dissoziationsgleichgewicht:



K_a ist die Gleichgewichtskonstante und es gilt folgender Zusammenhang:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \cdot \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{A}^-}}{f_{\text{HA}}} = Q_c \cdot Q_f ,$$

c = Konzentration,

a = Aktivität ($a = f \cdot c$),

f = Aktivitätskoeffizient.

Der negative dekadische Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten wird als pK_a -Wert bezeichnet:

$$\text{pK}_a = -\log K_a .$$

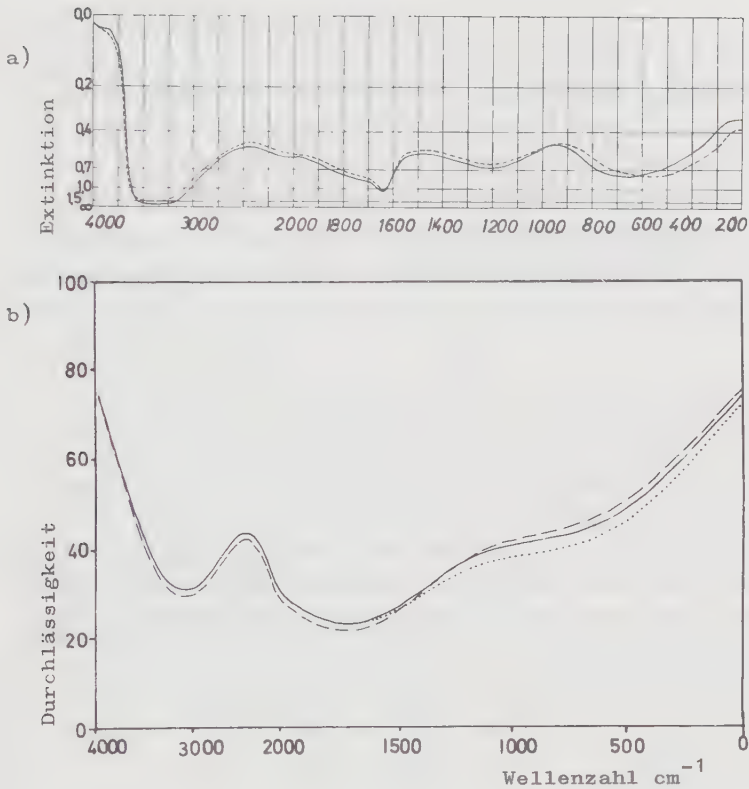
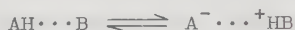


Abb.10: a) IR-Spektren 5molarer wäßriger HCl-Lösungen bei — 293°K und ---- 363°K (Schichtdicke: 12,5 μ).

b) Berechnete IR-Spektren der OH und O-O Streck-schwingung der Wasserstoff-Brücken in H_5O_2^+ (Übergangsmomente wurden (8) entnommen) ⁽⁴⁷⁾. Konzentration: 10 n, Schichtdicke: 10 μ , Feldstärke: $5 \cdot 10^6$ V/cm, bei — 85°K, 290°K und ---- 363°K.

Die pK_a -Differenz (ΔpK_a): Für das Gleichgewicht der Grenzstrukturen einer Wasserstoff-Brücke



erlaubt die Differenz der pK_a -Werte von HA und BH^+ eine ungefähre Aussage darüber, nach welcher Richtung das Gleichgewicht verschoben ist:

$$\Delta pK_a = pK_a(HA) - pK_a(BH^+).$$

Der wahre Dissoziationsgrad α_w : α_w gibt an, welcher Anteil einer in Wasser gelösten Substanz (Konz. = c_0) dissoziiert vorliegt (Konz. = c_1):

$$\alpha_w = c_1/c_0.$$

α_w kann mit Hilfe von Protonenresonanz-, Raman-spektroskopischen und IR-spektroskopischen Messungen bestimmt werden. Die α_w -Werte, die in dieser Arbeit angegeben werden, sind IR-spektroskopisch bestimmt. Das Verfahren ist bei Metzger beschrieben (53). Bei der Methode wird die Tatsache benutzt, daß undissoziierte Säuremoleküle ganz andere IR-Banden verursachen als die dazu gehörenden Anionen.

Dissoziationsgrad α' : Für die Konstante K_a , die ein Gleichgewicht beschreibt, gilt folgende allgemeine Beziehung:

$$K_a = c_0 \cdot \frac{\alpha_w^2}{1 - \alpha_w} \cdot Q_f = Q_c \cdot Q_f \quad \text{bzw.} \quad Q_c = K_a / Q_f.$$

Vernachlässigt man den Einfluß der Aktivitätskoeffizienten ($Q_f = 1$), dann muß α_w durch eine andere Größe α' ersetzt werden und es gilt:

$$K_a = c_0 \cdot \frac{\alpha'^2}{1 - \alpha'}.$$

Nach dieser Gleichung wurden die α' -Werte in Kap.V bestimmt. Bei sehr kleinen Konzentrationen nähern sich die Aktivitätskoeffizienten dem Wert 1, es gilt:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \alpha' = \alpha_w.$$

Das heißt, mit abnehmender Säurekonzentration nähert sich α' dem wahren Dissoziationsgrad α_w .

pH-Wert: Nach Definition gilt:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}.$$

Es läßt sich kein Verfahren angeben, nach dem der pH-Wert exakt gemessen werden kann (49). Schwabe berücksichtigt bei der Auswertung seiner Messungen diesen Umstand, kann aber zeigen, daß seine Meßwerte (die sog. "konventionellen" pH-Werte) mit hinreichender Genauigkeit der obigen Definitionsgleichung entsprechen.

pwH-Werte: Nach Definition gilt:

$$\begin{aligned} \text{pwH} &= -\log(c_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{A}^-}) & (15) \\ &= -\log(a_{\text{H}^+}) - \log(f_{\text{A}^-}) \\ &= \text{pH} - \log(f_{\text{A}^-}). \end{aligned}$$

Der pwH-Wert wird deshalb eingeführt, weil er thermodynamisch exakt gemessen werden kann (15).

Hammett-Funktion H_o : Nach Definition gilt:

$$\begin{aligned} H_o &= -\log\left(a_{\text{H}^+} \cdot \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}}\right) & (52) \\ &= \text{pK} + \log\left(\frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{BH}^+}}\right). \end{aligned}$$

K ist die Gleichgewichtskonstante von $\text{BH}^+ \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$. Gleich dem pH-Wert ist H_o ein Maß für die Azidität einer Säurelösung. H_o wird kolorimetrisch bestimmt, wobei Basen (B) gleichen Typs als Indikator dienen (52). Bei sehr niedrigen Konzentrationen werden die Aktivitätskoeffizienten eins und die Hammett-Funktion geht in den pH-Wert über.

IV. IR-Spektren wäßriger $H_nK_{3-n}PO_4$ -Lösungen

Als Beispiel für das Auftreten verschiedener Arten von leicht polarisierbaren Wasserstoff-Brücken, die im IR-Spektrum durch Änderung des Untergrundes angezeigt werden, werden in diesem Kapitel Spektren wäßriger $H_nK_{3-n}PO_4$ -Lösungen untersucht. n kann die Werte 1 bis 3 annehmen. Das bedeutet beispielweise für eine 1 molare Lösung und $n = 1,6$, daß in einem Liter 0,4 Mol HK_2PO_4 und 0,6 Mol H_2KPO_4 gelöst sind. Als weitere Variable kommen k und l vor. Es sind dies die Molverhältnisse von $KOH/K_3PO_4 = k$ und $HCl/H_3PO_4 = l$. Also sind z.B. in einem Liter einer 1,2 molaren Lösung mit $k = 0,5$ 1,2 Mol K_3PO_4 und 0,6 Mol HCl gelöst.

Im folgenden wird der Spektrenuntergrund mit Änderung von n (bzw. 1) bei konstanter Konzentration (Abb.13a) und umgekehrt mit Änderung der Konzentration bei konstantem n (bzw. k und l) betrachtet (Abb.13b - e). Die Zuordnung der Banden ist den Arbeiten von Steger und Herzog (54) sowie Chapman und Thirwell (55) entnommen. In Tab.2 sind die pK_a -Werte der Phosphorsäure angegeben.

H_3PO_4	1.Stufe	2.Stufe	3.Stufe
pK_a	2,1	7,2	11,3

Tab.2: pK_a -Werte von Phosphorsäure (63)(64).

Die Phosphatbanden werden in den folgenden Abschnitten daraufhin untersucht, wie weitgehend die Protonen abdissoziiert sind. Weitere Information erhält man von Banden, die auf Schwingungen in Wasserstoff-Brücken zurückzuführen sind.

In den KH_2PO_4 -Spektren (Abb.11c) bildet sich mit zunehmender Konzentration eine Bande um 2400 cm^{-1} aus. Chapman ordnet sie der $\nu(OH)$ Schwingung in den Wasserstoff-Brücken ($POH \cdots OP$) zu. Er beruft sich dabei auf Arbeiten von Hadži (56)-(58). Hadži hat für diese Wasserstoff-Brücken in wäßrigen NaH_2PO_4 -Lösungen ein Doppelminimumpotential angenommen, in dem das Proton tunnelt (58). Die Abstände der Potentialminima hat er von

Bacon und Pease übernommen (59) (0,3 bis 0,5 Å). Die Rechnung ergab eine Aufspaltung des IR-aktiven Übergangs von 435 cm^{-1} . Damit war eine mögliche Erklärung für das Auftreten von zwei $\nu(\text{OH})$ Schwingungen gegeben. Eine Erklärung, auf die immer wieder verwiesen wird.

Hadži selbst hat sich jedoch von dieser Theorie wieder distanziert (60). Zum einen, weil mehr über Doppelminimumpotentiale bekannt wurde und diese Erkenntnisse nicht im Einklang zu seinen Annahmen stehen. Zum anderen, auf Grund seiner zahlreichen weiteren Untersuchungen. Bei ganz verschiedenen Systemen fand er immer wieder ein Bandentriplett (A-, B- und C-Banden) bei 2900, 2400 und 900 cm^{-1} . Daneben konnte er jeweils Banden um 1200 und 900 cm^{-1} beobachten. Letztere ordnete Hadži den $\delta(\text{OH})$ und $\gamma(\text{OH})$ Deformationsschwingungen in der Wasserstoff-Brücke zu (61)(62). Sein weiterer Vorschlag geht dahin, die Banden um 2400 und 900 cm^{-1} den Oberschwingungen der Deformation ($2\delta(\text{OH})$ bzw. $2\gamma(\text{OH})$) zuzuschreiben (60). Die Bande um 2900 cm^{-1} wird von der $\nu(\text{OH})$ Schwingung in der Wasserstoff-Brücke verursacht.

Die eigenen Befunde (z.B. auch für H_2SO_4 , RSO_3H und Carbonsäuren in Kap.V) sprechen für die Deutung von Hadži. Insbesondere besagt der mehr als lineare Anstieg der Banden bei 2400 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} und 860 cm^{-1} (Abb. 11c) mit der Konzentration, daß es sich dabei nicht einfach um Phosphatbanden handeln kann. Der parabolische Bandenanstieg mit der Konzentration erklärt sich dagegen zwanglos, wenn man die Banden Schwingungen in Wasserstoff-Brücken der Phosphatassoziate ($\text{POH}\cdots\text{OP}$) zuordnet. Diese Wasserstoff-Brücken werden sich naturgemäß bei hohen Phosphatkonzentrationen vermehrt bilden (bezogen auf die Phosphatkonzentration) als bei niedrigen Konzentrationen.

Den bisherigen Befunden kann für die anschließende Diskussion folgende wichtige Aussage entnommen werden: Die Banden um 860 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} und 2400 cm^{-1} in den Phosphatspektren in Abb.11, 12 und 14 sind Schwingungen in Wasserstoff-Brücken zuzuordnen. Erfolgt der Anstieg der Banden parabolisch mit der Konzentration, handelt es sich um Schwingungen in den ($\text{POH}\cdots\text{OP}$) Brücken. Nehmen dagegen die Banden linear oder weniger als linear mit der Konzentration zu, müssen die Banden Schwingungen in den ($\text{POH}\cdots\text{OH}_2$) Brücken zugeordnet werden.

IV.1. Bereich $0 \leq n \leq 1$

Banden: In den Spektren für $n = 0$ (Abb.11a) wird die starke Bande bei 1010 cm^{-1} der antisymmetrischen PO_4^{---} Valenz-

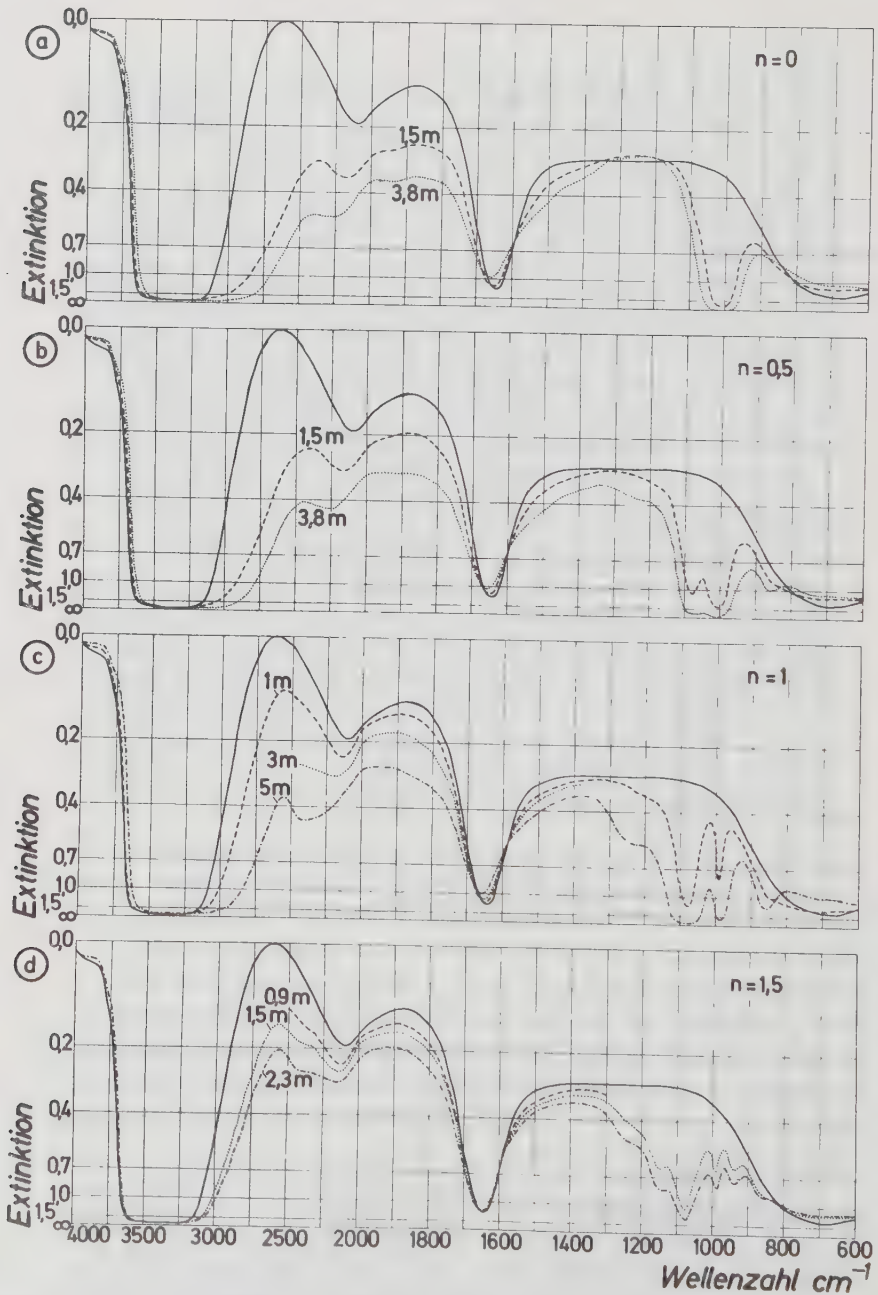


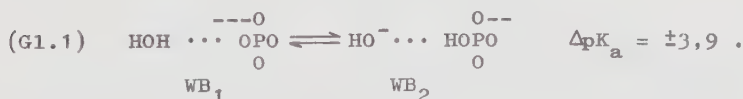
Abb. 11a - d: IR-Spektren wässriger $\text{H}_n\text{K}_3\text{-nPO}_4$ -Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (Mol/l) und von n (Ge-Küvette; Schichtdicke = $15,3 \mu$; 25°C).

schwingung zugeordnet. Bei sehr niedrigen Konzentrationen ist daneben um 1080 cm^{-1} eine schwache Schulter zu erkennen (sie ist in den Spektren von Abb.11a nicht mehr zu beobachten), die auf die antisymmetrische PO_3^{--} Schwingung zurückzuführen ist. Sie erscheint für $n = 1$ als ausgeprägte Bande (Abb.11c). Die dazugehörige symmetrische Schwingung ist bei 990 cm^{-1} lokalisiert.

Abb.12a zeigt eine deutliche Änderung der Wasserbanden mit kleiner werdendem n . Während sich die $\nu(\text{OH})$ Bande nach kleineren Wellenzahlen hin stark verbreitert, verschiebt sich die Scherenschwingung nach etwas größeren Wellenzahlen. Dies zeigt an, daß sich für $n = 0$ kräftigere Wasserstoff-Brücken (Phosphat-Wasser) ausbilden als für $n = 1$.

$n = 0$: Die Änderung der Untergrundsabsorption um 1900 cm^{-1} mit der Konzentration ist in Abb.13b aufgetragen. Der Anstieg ist vergleichbar mit dem in Spektren wäßriger KOH-Lösungen. Dagegen wird im Wellenzahlenbereich $<1500\text{ cm}^{-1}$ kein Anstieg des Spektrenuntergrundes mehr beobachtet (Abb.11a). Worauf ist nun die Änderung des Spektrenuntergrundes für $n = 0$ mit der Konzentration zurückzuführen?

Die Phosphationen können in wäßriger Lösung lediglich einen Typ von Wasserstoff-Brücken bilden:



Wie die Phosphatbanden anzeigen, ist das Gleichgewicht G1.1 sehr stark zur linken Seite hin verschoben und verlagert sich mit zunehmender Konzentration innerhalb der Meßgenauigkeit vollständig dorthin. Die hydratisierten OH^- Ionen, d.h. die H_3O_2^- Gruppierungen werden daher nur sehr wenig zum Anstieg des Spektrenuntergrundes beitragen. Dieser muß in erster Linie mit der Ausbildung der Wasserstoff-Brücken WB_1 in Verbindung gebracht werden. Das heißt, als Ursache für den Anstieg des Spektrenuntergrundes (Abb.11a) sind

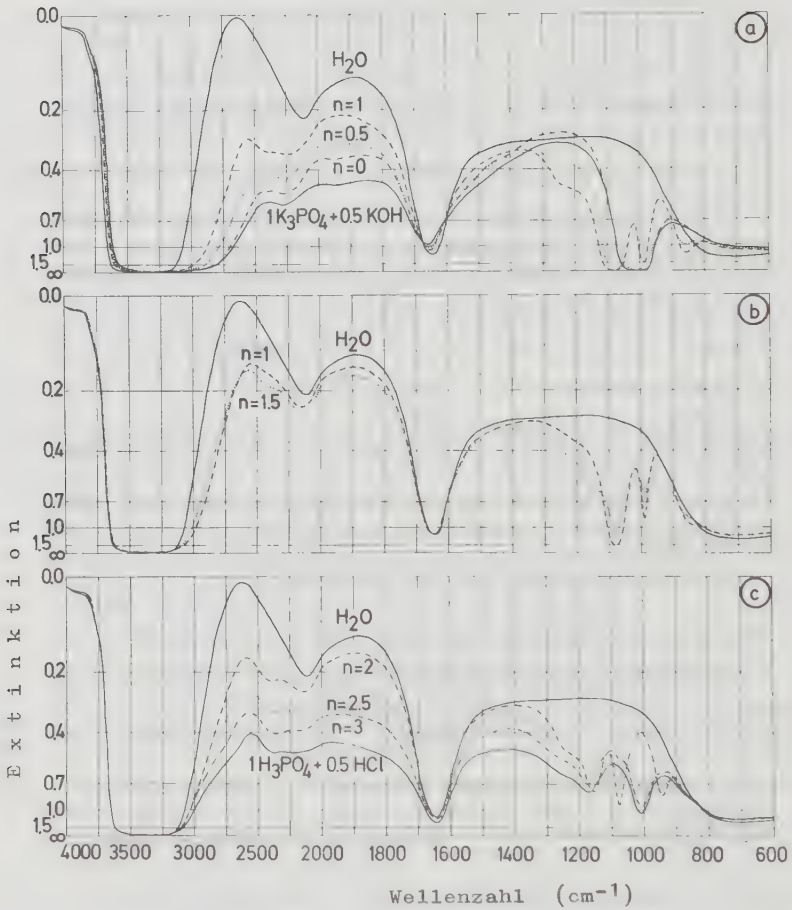


Abb.12: a) - c) Spektren wäßriger $H_nK_{3-n}PO_4$ -Lösungen in Abhängigkeit von n und bei einer Konzentration von

a) 3,8 Mol/l,

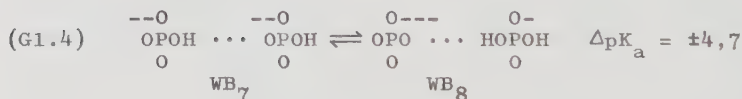
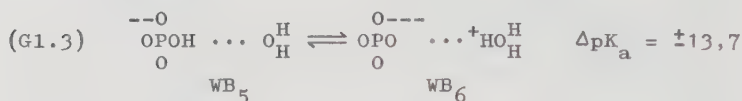
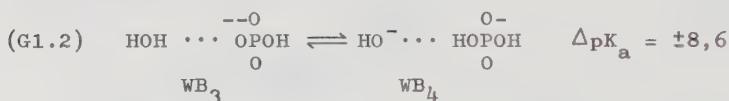
b) und c) 1,5 Mol/l.

(Ge-Küvette; Schichtdicke = 15,3 μ ; 25°C)

die verbreiterten Banden der $\nu(\text{OH})$ - und der Scherenschwingung der Wassermoleküle in WB_1 sowie deren Bandenausläufer anzusehen.

$n = 1$: Die Änderung der Extinktion um 1900 cm^{-1} mit der Konzentration (Abb.13b) zeigt einen völlig anderen Gang als für $n = 0$. Mit zunehmender Konzentration steigt der Spektrenuntergrund mehr als nur linear an. Worauf kann diese Beobachtung zurückgeführt werden?

Insgesamt sind in wäßriger Lösung drei Arten von Wasserstoff-Brücken möglich:



Aus den pK_a -Differenzen ist zu schließen, daß es sich bei der Wasserstoff-Brücke mit den Grenzstrukturen WB_7 und WB_8 um die am wenigsten unsymmetrische Brücke handelt. Den Phosphatbanden in den Spektren ist zu entnehmen (Abb.12), daß das Gleichgewicht G1.4 innerhalb der Meßgenauigkeit vollständig zur linken Seite hin verschoben ist, denn es werden weder Banden der Spezies $n = 2$ (symmetrische und antisymmetrische PO_2 Schwingung bei 1080 cm^{-1} bzw. 1160 cm^{-1}) noch der Spezies $n = 0$ (antisymmetrische PO_4 Schwingung bei 1010 cm^{-1}) beobachtet. Damit kann der Untergrundanstieg nur mit der Ausbildung der WB_7 Gruppierungen in Verbindung gebracht werden.

Wie die Extinktion des Spektrenuntergrundes um 1900 cm^{-1} nimmt auch die integrale Extinktion der Banden um

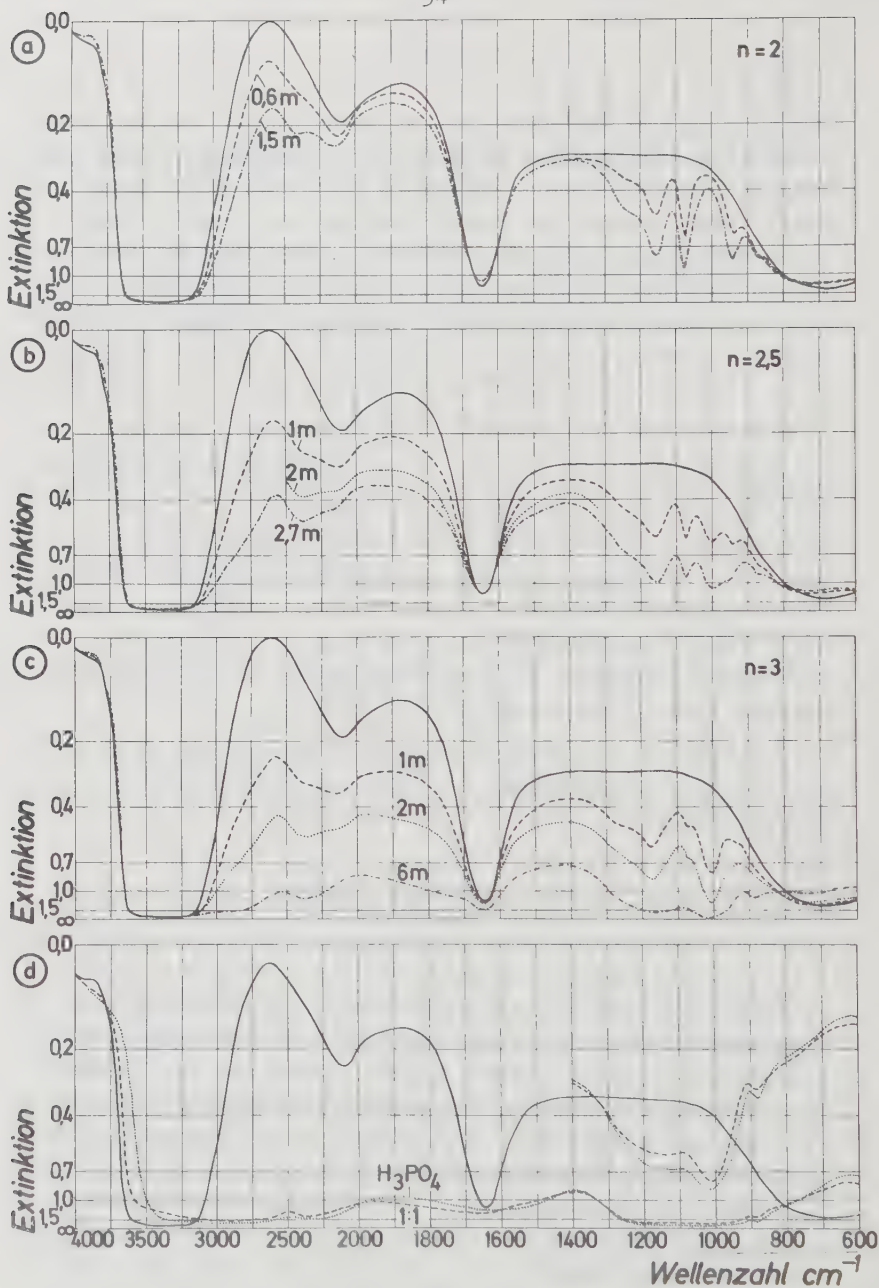
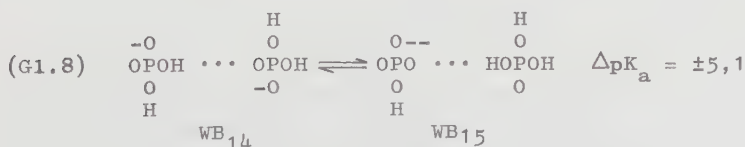
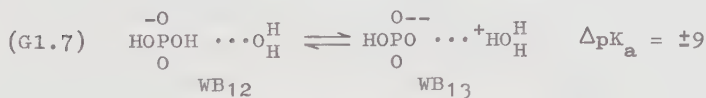
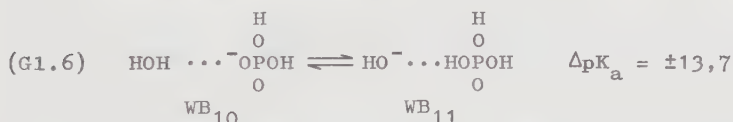


Abb.14: a) - c) IR-Spektren wässriger $H_nK_{3-n}PO_4$ -Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (Mol/l) und von n (Ge-Küv.; 15,3 μ ; 25°C),
 d) IR-Spektren von H_3PO_4 und $H_2O + H_3PO_4$ im Verhältnis 1:1 (Ge-Küvette; Schichtdicke = 15,3 μ und kleiner als 5 μ ; 60°C).

metrischen und antisymmetrischen PO_2^- Schwingung. Die Ausbildung der Banden um 2400 cm^{-1} und 1230 cm^{-1} erfolgt - anders als für $n = 1$ - linear mit der Konzentration. Ein Vergleich der Spektren für $n = 1$ (Abb.12b) mit den Spektren für $n = 2$ (Abb.12c) macht dies deutlich: Bei relativ niedriger Konzentration (1,5 molare Lösung) sind die Banden für $n = 2$ bereits klar zu erkennen, während sie für $n = 1$ noch nicht beobachtet werden können. Sie müssen demnach für $n = 2$ Schwingungen in $(\text{POH} \cdots \text{OH}_2)$ Brücken zugeschrieben werden.

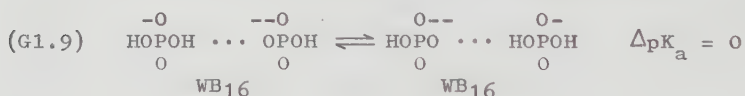
$n = 2$: Eine Schwierigkeit bei der Untersuchung ist das Löslichkeitsminimum bei $n = 2$. Die höchstmögliche Konzentration bei 25°C ist bereits mit einer 1,5 molaren Lösung erreicht. Bis dahin sind die Extinktionswerte für den geänderten Spektrenuntergrund mit der Konzentration in Abb.13c aufgetragen. Soweit es nach dem kurzen Kuvenerlauf beurteilt werden kann, ist ein Anstieg des Spektrenuntergrundes zu beobachten, der sich mit zunehmender Konzentration verringert. Dazu auch hier die Überlegung, worauf dieser Untergrundsanstieg zurückgeführt werden kann:

Wie für $n = 1$ sind in dieser Lösung drei verschiedene Arten von Wasserstoff-Brücken möglich:



Anders als für die Situation $n = 1$ werden für $n = 2$ Banden beobachtet, die auf Schwingungen in $(\text{POH} \cdots \text{OH}_2)$ Brücken - also in den WB_{12} Brücken - zurückzuführen sind. (Wahrscheinlich hängt die geringe Löslichkeit für $n = 2$ damit zusammen, daß eine Assoziation der Phosphationen, wie sie durch WB_{14} dargestellt ist, nicht möglich ist). Gl.7 ist innerhalb der Meßgenauigkeit vollständig zur linken Seite hin verschoben, demes werden in Abb.14a keine Banden der Spezies $n = 1$ (symmetrische und antisymmetrische PO_3^- Schwingung bei 990 cm^{-1} bzw. 1080 cm^{-1}) beobachtet. Damit muß die geringfügige Untergrundänderung hauptsächlich den Ausläufern der Banden von Schwingungen in WB_{12} zugeschrieben werden.

$n = 1,5$: In Abb.13c ist der Untergrundsanstieg um 1900 cm^{-1} und um 1400 cm^{-1} mit der Konzentration wiedergegeben. Er verläuft parabolisch und deutlich steiler als für $n = 1$. Er ist für 1900 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} gleich. Weiterhin ist der Punkt $n = 1,5$ in Abb.13a durch ein Extinktionsmaximum sowohl für 1900 cm^{-1} als auch für 1400 cm^{-1} ausgezeichnet. Diese Effekte können nur durch eine sich neu bildende Wasserstoff-Brücke gedeutet werden:



Dem ΔpK_a nach handelt es sich um eine "symmetrische" Wasserstoff-Brücke und im Hinblick auf die diskutierten Befunde ist sie sehr leicht polarisierbar.

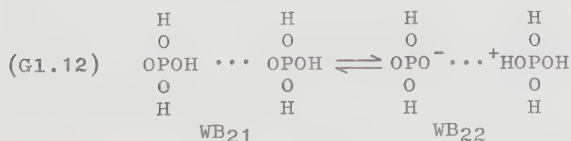
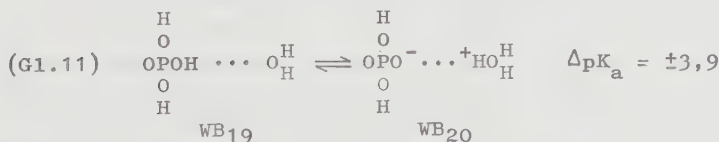
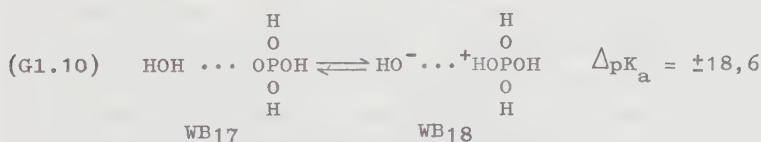
IV.3. Bereich $2 \leq n \leq 3$

Banden: In Abb.14c und d sind die Spektren für $n = 3$, d.h. für Phosphorsäure bei verschiedenen Konzentrationen wiedergegeben. Die Bande bei 1180 cm^{-1} wird der P=O Schwingung zugeordnet. Die stärkste Bande um 1005 cm^{-1} gehört vermutlich zur antisymmetrischen P(OH)_3 Schwingung. Chapman ordnet diese Bande der PO Schwingung in POH zu und die

antisymmetrische $P(OH)_3$ Schwingung wird nach seiner Meinung durch die schwache Bande bei 1080 cm^{-1} wiedergegeben (55). Aus Abb.12c und 14c ist aber klar ersichtlich, daß es sich hier um die PO_2^- Schwingung des $H_2PO_4^-$ Ions handelt, die anzeigt, daß ein relativ kleiner Anteil der Phosphorsäure dissoziiert vorliegt. Mit zunehmender Konzentration verschwindet diese Bande. Aus der Zunahme der integralen Extinktion der Banden um 2400 cm^{-1} und 1230 cm^{-1} mit der Konzentration kann geschlossen werden, daß es sich um Schwingungen in $(POH \cdots OH_2)$ Brücken handelt.

n = 3: In Abb.13e ist der Anstieg des Spektrenuntergrundes um 1900 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} mit der Konzentration dargestellt. Gleichzeitig ist die entsprechende Abhängigkeit für $H_5O_2^+$ Gruppierungen, wie sie in wäßriger HCl-Lösung vorliegen, im Diagramm wiedergegeben. Man sieht, daß der Anstieg bei den Phosphorsäurelösungen gegenüber den Salzsäurelösungen nur wenig geringer ist. Außerdem entsprechen die Kurvencharakteristiken einander. Welche Wasserstoff-Brücken bewirken nun diesen starken Anstieg des Spektrenuntergrundes?

In der Lösung sind wiederum drei verschiedenen Wasserstoff-Brücken möglich:

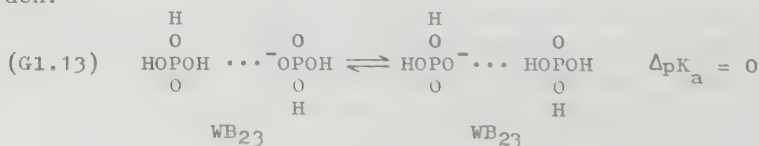


Für relativ geringe Säurekonzentrationen genügt es, das Gleichgewicht Gl.11 zu betrachten, da sich die Phosphat-assoziate von Gl.12 noch kaum bilden und die Wasserstoff-Brücken von Gl.10 auf Grund ihres hohen ΔpK_a außer Betracht gelassen werden können. Das Gleichgewicht Gl.11 ist (wie oben beschrieben) stark zur linken Seite hin verschoben und verlagert sich mit zunehmender Konzentration innerhalb der Meßgenauigkeit vollständig dorthin (dazu auch Kap.V.6). Das heißt, nur bei geringen Konzentrationen sind die $H_5O_2^+$ Gruppierungen an der Kontinuumsbildung beteiligt. Der Hauptanteil muß den WB_{19} Gruppierungen zugeschrieben werden.

Den Spektren in Abb.14d ist zu entnehmen, daß die Untergrundextinktion kaum abnimmt, wenn die Phosphorsäure wasserfrei vorliegt. Als Ursache für das Kontinuum kommen hier einzig die Wasserstoff-Brücken von Gl.12 in Frage. Aus der Bandenbildung in den H_3PO_4 Spektren (Abb.14c und d) ist ersichtlich, daß das Gleichgewicht Gl.12 innerhalb der Meßgenauigkeit vollständig zur linken Seite hin verschoben ist.

Die Befunde zeigen also, daß die Wasserstoff-Brücken mit den Grenzstrukturen WB_{19} und WB_{20} bzw. WB_{21} und WB_{22} sehr leicht polarisierbar sind. Darüber hinaus ergibt eine Analyse der Phosphatbanden, daß die Grenzstrukturen WB_{19} bzw. WB_{21} im zeitlichen Mittel um Größenordnungen länger existieren müssen als WB_{20} und WB_{22} . Es handelt sich also um leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken mit unsymmetrischem Doppelminimumpotential.

$n = 2,5$: In Abb.13a ist die Extinktionskurve am Punkt $n = 2,5$ nicht wie für $n = 0,5$ und $1,5$ durch einen zusätzlichen Extinktionsanstieg ausgezeichnet. Dies, obwohl sich auch hier vermutlich "symmetrische" Wasserstoff-Brücken ausbilden:



Die Fragen, ob sich die Wasserstoff-Brücken WB_{23} bilden und ob sie leicht polarisierbar sind, läßt sich im vorliegenden Fall auf Grund der Änderung der Phosphatbanden in den Spektren von Abb.14c beantworten.

Bei Konzentrationszunahme nimmt die integrale Extinktion der $P(OH)_3$ -Bande bei 1005 cm^{-1} (der Spezies $n = 3$) mehr als proportional zur Konzentration zu. Relativ geringer zur Konzentration ist dagegen der Anstieg der integralen Extinktion der PO_2 -Bande bei 1160 cm^{-1} (der Spezies $n = 2$). Diese Beobachtung kann nur mit der Annahme erklärt werden, daß das Proton in der Wasserstoff-Brücke von WB_{23} fluktuiert. Betrachtet man die Grenzstrukturen von Gl.13 dieses Vorgangs, so wird klar, daß bei raschem Positionswechsel des Protons, dieses beiden Phosphaten gleichermaßen zuzurechnen ist und daher die integrale Extinktion der H_3PO_4 -Banden gegenüber den $H_2PO_4^-$ -Banden zunehmen muß. Damit ist gezeigt, daß es sich auch bei WB_{23} um leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken handelt.

Warum machen sich diese leicht polarisierbaren Wasserstoff-Brücken nicht durch einen Extinktionsverlauf bemerkbar, wie er im Bereich von $n = 0$ bis $n = 1$ und $n = 1$ bis $n = 2$ in Abb.13a zu beobachten ist? Zum einen konnte wegen der geringen Löslichkeit die Kontinuumsabhängigkeit mit nur halb so konzentrierten Lösungen untersucht werden (2 molare gegenüber 3,8 molare Lösungen). Zum anderen zeigt Abb.13e, daß in den Spektren wäßriger H_3PO_4 -Lösungen ein den Spektren wäßriger HCl-Lösungen vergleichbarer Untergrundanstieg zu beobachten ist. Danach kann von den WB_{23} Brücken, die im Bereich $n = 2,5$ die WB_{19} Brücken ersetzen, gar kein zusätzlicher Extinktionsanstieg erwartet werden.

IV.4. Bereich $k > 0$ und $l > 0$

$k > 0$: In Abb.12a ist ein IR-Spektrum für eine wäßrige Lösung mit $k = 0,5$ wiedergegeben. Der Anstieg des Spektren-

Wasserstoff-Brücken in wäßrigen $K_3H_n-3PO_4$ -Lösungen			n	ΔpK_a
WB ₁ :	$\begin{array}{c} \text{HOH} \cdots \text{OPO} \\ \text{---O} \\ \text{O} \end{array}$	(B)	0	3,9
WB ₇ :	$\begin{array}{c} \text{OPOH} \cdots \text{OPO} \\ \text{---O} \quad \text{---O} \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	(K)	0,5	0
WB ₉ :	$\begin{array}{c} \text{OPOH} \cdots \text{OPOH} \\ \text{---O} \quad \text{---O} \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	(B)	1	4,7
WB ₁₆ :	$\begin{array}{c} \text{HOPOH} \cdots \text{OPOH} \\ \text{---O} \quad \text{---O} \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	(K)	1,5	0
WB ₁₂ :	$\begin{array}{c} \text{HOPOH} \cdots \text{O}^{\text{H}}_{\text{H}} \\ \text{---O} \end{array}$	(B)	2	9
WB ₂₃ :	$\begin{array}{c} \text{HOPOH} \cdots \text{O}^{\text{H}}_{\text{O}}\text{POH} \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	(K)	2,5	0
WB ₁₉ :	$\begin{array}{c} \text{OPOH} \cdots \text{O}^{\text{H}}_{\text{H}} \\ \text{H} \quad \text{O} \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$	(K)	3	3,9
WB ₂₁ :	$\begin{array}{c} \text{OPOH} \cdots \text{OPOH} \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	(K)	3	

Tab.3: Wasserstoff-Brücken, die in IR-Spektren wäßriger $K_3H_n-3PO_4$ -Lösungen einen Anstieg des Spektrenuntergrundes bewirken:
 (B) durch Bandenausläufer,
 (K) durch kontinuierliche Absorption.

untergrundes gegenüber $n = 0$ ist auf die H_3O_2^- Gruppierungen zurückzuführen.

$l > 0$: In Abb.12c ist ein IR-Spektrum für eine wäßrige Lösung mit $l = 0,5$ wiedergegeben. Der Anstieg des Spektrenuntergrundes gegenüber $n = 3$ ist auf die H_5O_2^+ Gruppierungen zurückzuführen.

Mit Ausnahme der beiden letztgenannten Wasserstoff-Brücken sind in Tab.3 noch einmal alle Wasserstoff-Brücken zusammengefaßt, die in Spektren wäßriger $\text{K}_n\text{H}_{3-n}\text{PO}_4$ -Lösungen einen Anstieg des Spektrenuntergrundes verursachen.

V. IR-Kontinuum wäßriger Säurelösungen

In diesem Kapitel werden u.a. der pK_a -Wert und der wahre Dissoziationsgrad α_w von Säuren mit der Intensität ihres IR-Kontinuums verglichen. Die untersuchten Säuren sind zusammen mit ihrem pK_a -Wert in Tab.4 angegeben. Es wurden IR-Spektren von wäßrigen Lösungen dieser Säuren bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommen. Die mit (*) gekennzeichneten Säuren wurden auch wasserfrei untersucht.

V.1. Die Änderung des Spektrenuntergrundes wäßriger Säurelösungen in Abhängigkeit vom pK_a und von α_w

In Abb.15 und 16 sind die Extinktionswerte um 1900 cm^{-1} aus den Spektren 1 molarer und 5 molarer wäßriger Säurelösungen in Abhängigkeit vom pK_a -Wert aufgetragen. Daneben sind in den beiden Diagrammen die α' -Kurven für die entsprechenden Konzentrationen eingezeichnet. Bei der Neuunterteilung der Ordinate wurde so vorgegangen, daß $\alpha' = 1$ und das Extinktionsplateau zusammenfallen. Dies ist sinnvoll, da im folgenden gezeigt wird, daß das Extinktionsplateau die Dissoziation ($\alpha_w = 1$) der Säuren für diesen pK_a -Bereich in 1 bzw. 5 molaren Lösungen anzeigt.

In Abb.17 und 18 sind die α_w -Werte für einige Säuren und α' für 1 und 5 molare wäßrige Lösungen in Abhängigkeit vom pK_a aufgetragen. α_w wurde aus den dafür charakteristischen Banden ermittelt.

V.1.1. $H_5O_2^+$ als Hauptursache für das IR-Kontinuum in Spektren wäßriger Säurelösungen

a) Säuren mit $pK_a < 3$

Befunde: Die Extinktion des Kontinuums ist für Säuren mit einem pK_a -Wert < -2 unabhängig vom pK_a , d.h. unabhängig von der speziellen Säure. Man beobachtet ein Plateau, das sich im Fall der 1 molaren Lösungen gegenüber den 5 molaren Lösungen etwas weiter nach größeren pK_a -Werten hin erstreckt.

Säuren	pK_a (25°C)
1) Jodwasserstoff	-11(48); -8,5(49)
2) Perchlorsäure	-8 (48)
3) Salzsäure	-7 (48)
4) Schwefelsäure *)	(1.Stufe) -3 (48); -2 (42)
5) Salpetersäure	-1,64(48); -1,7(49)
6) Trifluoressigsäure *)	0,23 (48)
7) Trichloressigsäure *)	0,66(48); 0,7(49)
8) Benzolsulfonsäure *)	1,5 (48); 0,7 (49)
9) p-Toluolsulfonsäure	1,7 (48); 0,9 (49)
10) o-Phosphorsäure *)	(1.Stufe) 2,1(48); 2,15(49); 1,96(50)
11) Dichloressigsäure *)	1,29 (48)(51); 1,48 (52)
12) Kaliumhydrogensulfat	2 (48); 1,92 (49)
13) Pyrazol, protoniert	2,47 (53)
14) Monochloressigsäure	2,85 (48)(49)(51)(52)
15) Ameisensäure *)	3,75 (48)(49)(52)
16) Propionsäure	4,87 (48)(49)
17) Kaliumdihydrogenphosphat (1.Stufe)	7(48); 7,2(49); 6,93(50)
18) Pyridin, protoniert	5,25 (53)
19) 3-Aminopyridin, protoniert	5,98(53)
20) Imidazol, protoniert	6,95 (53)

Tab.4: pK_a -Werte der untersuchten Säuren.

Im pK_a -Bereich > -2 nimmt das Kontinuum mit zunehmendem pK_a ab. Ein vergleichbarer Kurvenverlauf ist für α' zu beobachten. Die Extinktionskurve ist gegenüber der α' -Kurve nach größeren pK_a -Werten hin verschoben. Diese Verschiebung ist für niedrigere Konzentrationen geringer als für höhere. Ein entsprechender Gang ist beim Vergleich der α' -Kurve mit dem wahren Dissoziationsgrad α_w zu beobachten (Abb.17 und 18).

Deutung: Die Befunde zeigen, daß der Gang der Extinktionswerte der Kontinua mit dem pK_a und die Änderung dieses Gangs mit der Konzentration der Säure-

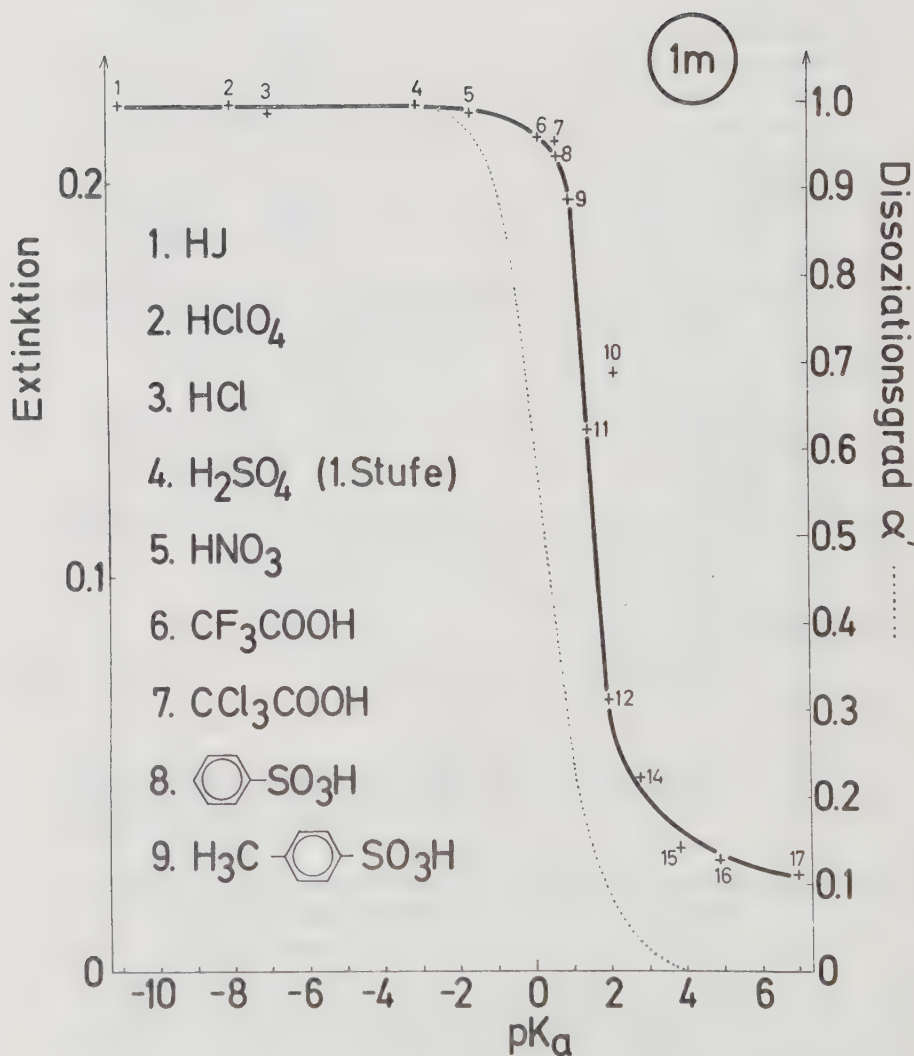


Abb. 15: Kontinuumsextinktion von IR-Spektren 1 molarer wäßriger Säurelösungen und α' in Abhängigkeit vom pK_a der Säuren (Schichtdicke = 15,3 μ ; 25°C).

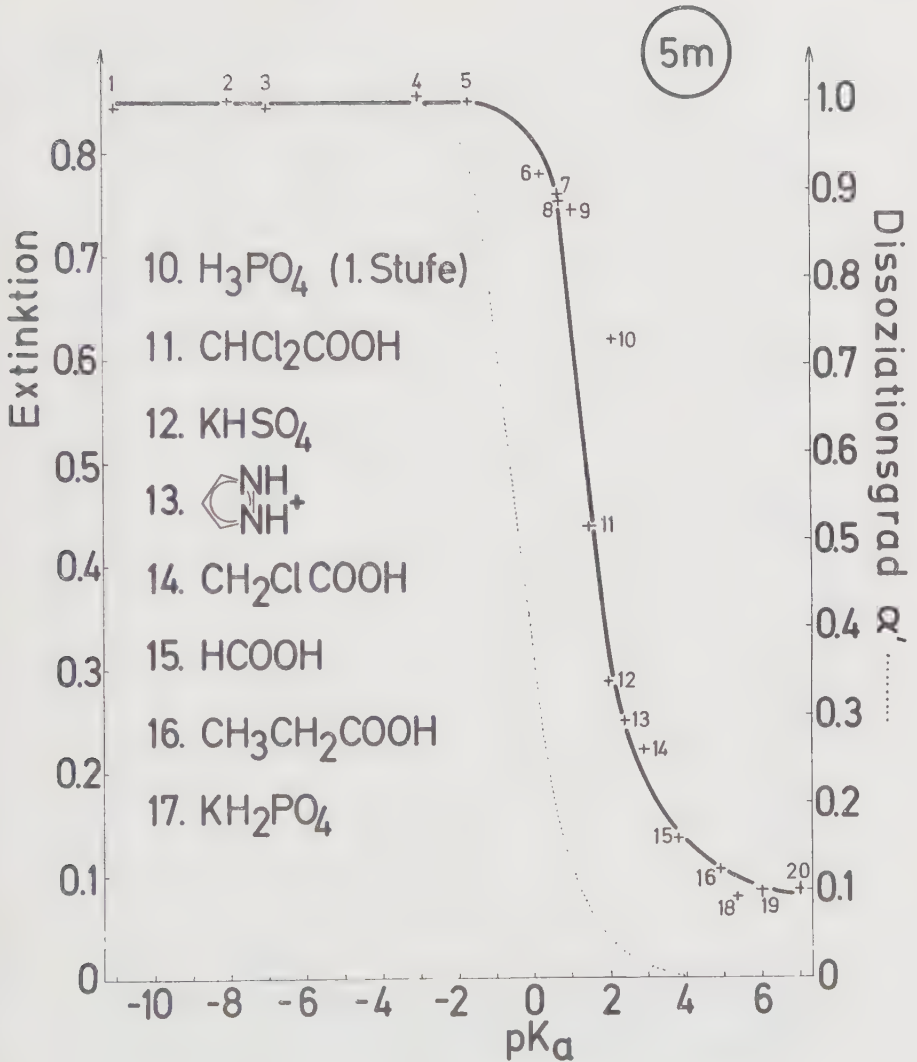


Abb. 16: Kontinuumssextinktion von IR-Spektren 5 molarer wäßriger Säurelösungen und α' in Abhängigkeit vom pK_a der Säuren (18. prot. Pyridin; 19. prot. 3-Aminopyridin; 20. prot. Imidazol) (Schichtdicke = $15,3 \mu$; 25°C).

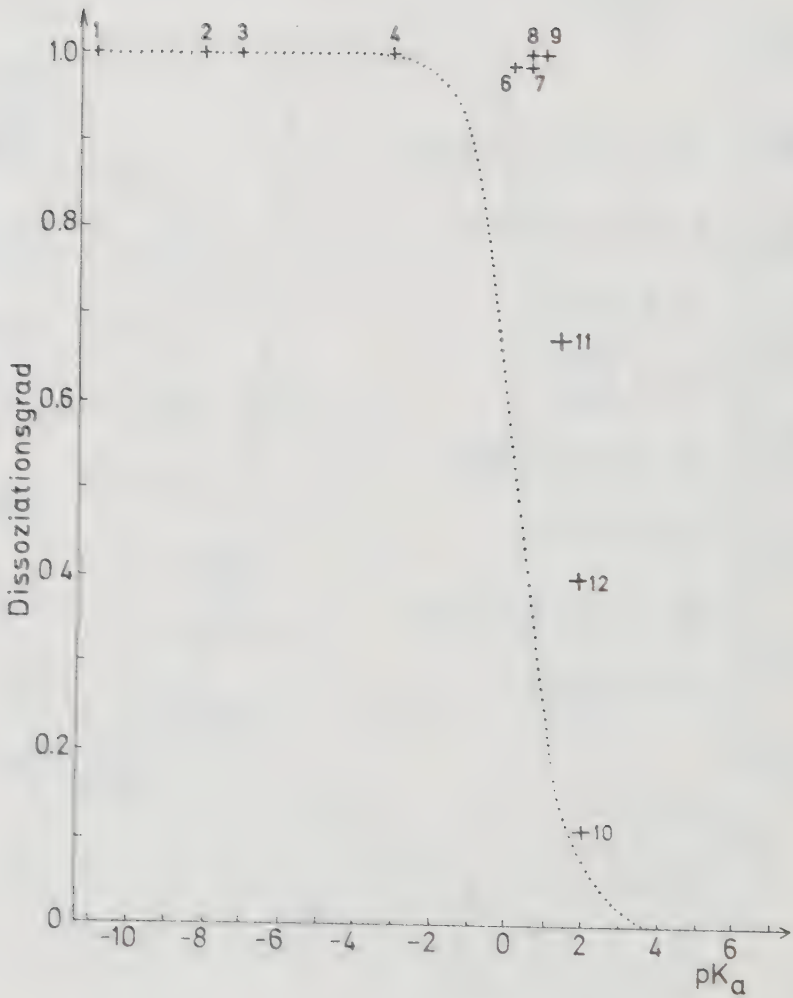


Abb.17: Dissoziationsgrad (..... α' und + + + α_w) für 1 molare wäßrige Säurelösungen in Abhängigkeit vom pK_a der Säuren (Nummerierung wie in Abb.15 und 16).

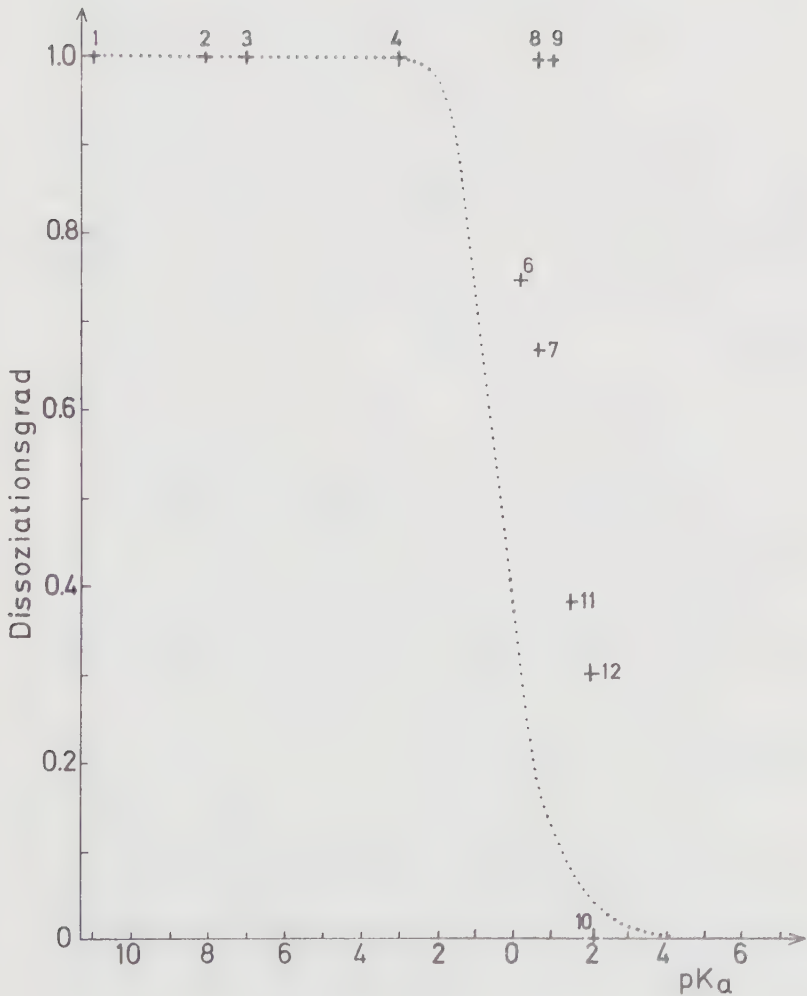


Abb.18: Dissoziationsgrad (..... α' und + + + + α_w) für 5 molare wäßrige Säurelösungen in Abhängigkeit vom pK_a der Säuren (Numerierung wie in Abb.15 und 16).

lösungen vergleichbar mit dem der α_w -Werte ist. Daraus kann nur geschlossen werden, daß das Kontinuum etwas mit den abdissoziierten Säureprotonen zu tun haben muß. Das Extinktionsplateau entspricht dabei dem wahren Dissoziationsgrad $\alpha_w = 1$.

Es bleibt jetzt die Frage nach der Art und insbesondere nach der Größe der Hydratstruktur, die sich um das abdissoziierte Proton bilden muß, um ein Kontinuum in den Spektren zu bewirken. Der Beweis, daß es sich um die $H_5O_2^+$ Gruppierung handelt, kann an Hand einer Analyse der Spektren wäßriger H_2SO_4 -Lösungen geführt werden (Abb.26).

Befunde:

- 1) In Abb.26h sind die Extinktionswerte um 1900 cm^{-1} von Spektren wäßriger Schwefelsäurelösungen in Abhängigkeit von dem Molverhältnis Wasser:Säure aufgetragen. Die Extinktion des Kontinuums hat einen maximalen Wert bei Wasser:Säure = 2.
- 2) In Abb.26e ist die Konzentration der abdissoziierten Protonen ($Val/1$) in Abhängigkeit vom Molverhältnis Wasser:Säure aufgetragen. Beim Molverhältnis Wasser:Säure = 1 liegt das Konzentrationsmaximum für die abdissoziierten Protonen vor.

Deutung: Aus dem 2. Befund geht hervor, daß die Konzentration der abdissoziierten Protonen beim Verdünnen der H_2SO_4 -Lösung vom Molverhältnis Wasser:Säure = 1 nach 2 abnimmt. Dagegen nehmen der Hydrationsgrad n von $^+H(H_2O)_n$ und die Kontinuumsextinktion zu (1.Befund). Zusammen mit diesen Feststellungen läßt das Kontinuumsmaximum für $n = 2$ nur eine einzige Schlußfolgerung zu:

" Die Gruppierung $H^+(H_2O)_2 = H_5O_2^+$ ist Hauptursache für das IR-Kontinuum in Spektren wäßriger Säurelösungen ".

Diese Aussage muß gleich mit einem Zusatz versehen werden. Auch beim Molverhältnis Wasser:Säure = 1 weist das H_2SO_4 -Spektrum ein Kontinuum auf, wenn auch weniger intensiv als beim Molverhältnis Wasser:Säure = 2 (Abb.26h). In diesem Konzentrationsbereich existieren meßbar kaum noch H_5O_2^+ Gruppierungen (Abb.26f), dagegen ist hier das Konzentrationsmaximum von $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ erreicht. Als Ursache für das Kontinuum müssen für diese Lösung die $\text{H}_2\text{OH}^+\cdots\text{OSO}_3\text{H}$ Gruppierungen angesehen werden (ausführliche Diskussion in V.4.2.).

Somit muß der obigen Aussage noch hinzugefügt werden, daß neben H_5O_2^+ auch andere Gruppierungen in wäßrigen Säurelösungen ein IR-Kontinuum bewirken können.

b) Säuren mit $\text{pK}_a > 3$

Für Säuren in diesem pK_a -Bereich geht der wahre Dissoziationsgrad mit steigenden pK_a -Werten gegen 0 (Abb.17 und 18). Danach wäre auch für die Extinktionswerte der kontinuierlichen Absorption zu erwarten, daß sie 0 werden. Wie aus Abb.15 und 16 hervorgeht, trifft dies nicht zu. Für die geringfügige Untergrundsanhebung muß es also eine andere Ursache als leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken geben. Bei der Diskussion der einzelnen Säuren wird gezeigt (V.4. - V.7), daß es sich um die Banden und deren Auläufeln von AH-Schwingungen in den Wasserstoff-Brücken ($\text{AH}\cdots\text{OH}_2$) handelt.

Wie schon in Kap.IV dargelegt, hat Hadži die AH-Schwingungen in ($\text{AH}\cdots\text{B}$) Brücken unterschiedlicher Stärke untersucht (60)(69)-(71). Er gibt in seinen Arbeiten eine Deutung dreier Banden (um 1900, 2500 und 2900 cm^{-1}), die in den verschiedensten Systemen immer wieder zu beobachten waren. In der genannten Reihenfolge handelt es sich dabei um die $2\gamma(\text{AH})$, $2\delta(\text{AH})$ und $\nu(\text{AH})$ Schwingungen in der Wasserstoff-Brücke.

V.1.2. Definition von E_{rel}

In Abb.15 und 16 wurden die Extinktionswerte der Kontinua in Abhängigkeit vom pK_a -Wert aufgetragen. Für Konzentrationen ≤ 5 molar ändert sich die Extinktion des Kon-

tinuums weitgehend linear mit der H_5O_2^+ Konzentration (Abb. 5a). Bezogen auf das Extinktionsplateau, sollte die Kontinuumsextinktion dem wahren Dissoziationsgrad α_w entsprechen, wenn das Kontinuum ausschließlich von den abdissoziierten Protonen in Form von H_5O_2^+ verursacht wird. Wie ein Vergleich der Abb. 15 und 16 mit 17 und 18 zeigt, ist dies nicht der Fall. Um nun weiteren Aufschluß darüber zu bekommen, welche Gruppierungen das Kontinuum neben H_5O_2^+ mitverursachen, wird bei der Diskussion der einzelnen Säuren α_w mit den relativen Extinktionswerten der entsprechenden Säurelösungen verglichen. Mit der relativen Extinktion (E_{rel}) ist das Verhältnis gemeint, das sich aus dem Extinktionswert einer Säure (HA) mit dem maximalen Extinktionswert (Extinktionsplateau) ergibt:

$$E_{\text{rel}}(\text{HA}) = \frac{\text{Kontinuumsextinktion von HA}}{\text{maximale Kontinuumsextinktion}}$$

Wie die absoluten Extinktionswerte (z.B. in Abb. 15 für 1 molare Lösungen und bei 1900 cm^{-1} ermittelt) sind auch die E_{rel} -Werte von der Konzentration und der Wellenzahl abhängig.

a) Vergleich von α_w und E_{rel} (bei gleicher Wellenzahl)

Vergleicht man für eine wäßrige Säurelösung die E_{rel} - und α_w -Werte bei gleicher Konzentration, so ist eine Aussage darüber möglich, welche Wasserstoff-Brücken neben denen in H_5O_2^+ das IR-Kontinuum mitverursachen. In Abb. 19 sind E_{rel} und α_w für einige Säuren in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (Mol/l) aufgetragen. Es sind drei Fälle zu unterscheiden.

$E_{\text{rel}} > \alpha_w$: Wenn alle abdissoziierten Protonen in Form von H_5O_2^+ zum Kontinuum beitragen, sind E_{rel} und α_w gleich groß (siehe unten). Ist nun E_{rel} größer als α_w , müssen sich neben H_5O_2^+ weitere leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken bilden, die einen zusätzlichen Untergrundanstieg bewirken. In erster Linie werden dies die Brücken

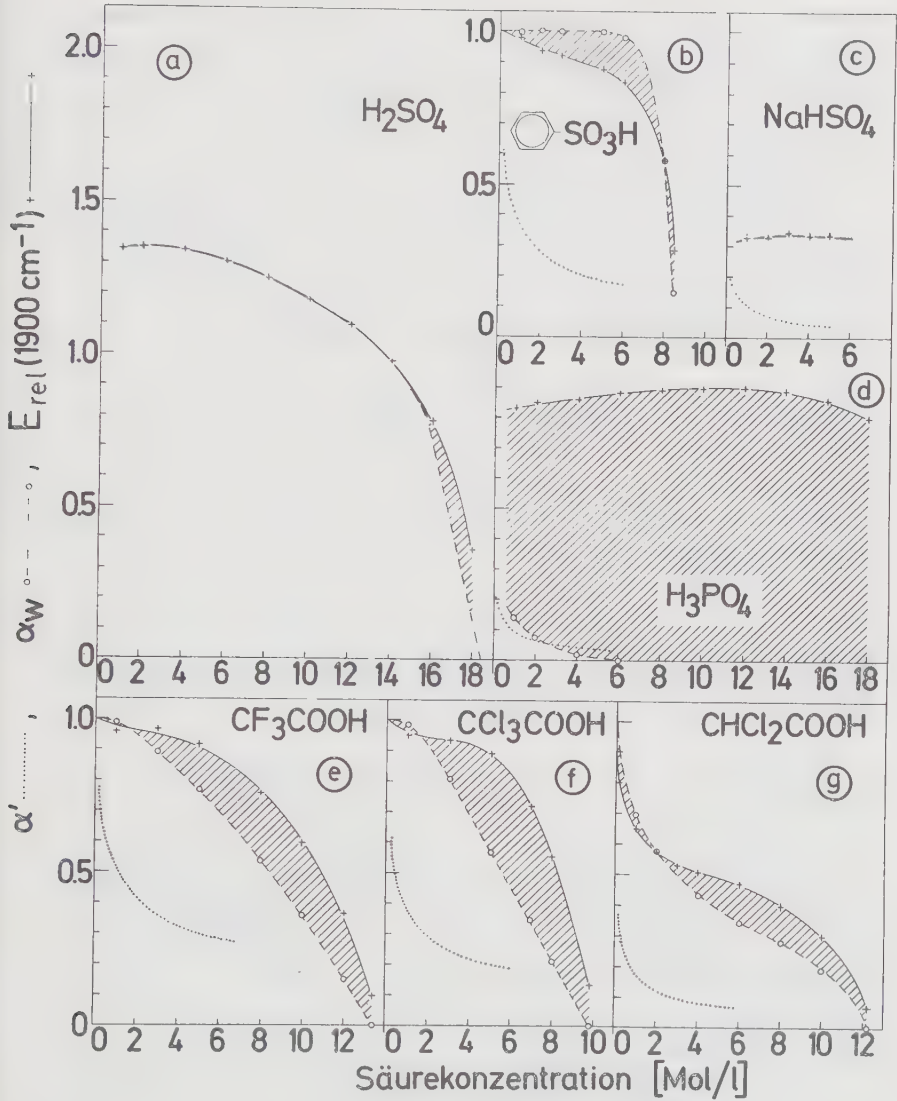


Abb.19: ϵ_{rel} (um 1900 cm^{-1}), α_w und α' von wäßrigen Säurelösungen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (Mol/l).

sein, die die undissoziierten Säuremoleküle mit den Wassermolekülen bilden ($\text{AH} \cdots \text{OH}_2$). Es handelt sich dabei um Brücken mit unsymmetrischem Doppelminimumpotential und der tieferen Potentialmulde am Anion. Ein Beispiel dafür sind die wäßrigen Phosphorsäurelösungen (Abb.19d).

Bei höheren Säurekonzentrationen müssen auch die ($\text{AH} \cdots \text{AH}$) Brücken berücksichtigt werden. Sie sind in jedem Fall dann leicht polarisierbar, wenn im Spektrum der wasserfreien Säure ein Kontinuum zu beobachten ist. Auch hierfür ist Phosphorsäure ein Beispiel (Abb.19d).

$\underline{E_{\text{rel}} < \alpha_w}$: Diese Situation kann nur so erklärt werden, daß die nach α_w abdissoziierten Protonen nicht alle in Form von H_5O_2^+ vorliegen. Das heißt, ein Teil der abdissoziierten Protonen muß in der Wasserstoff-Brücke ($\text{A}^- \cdots {}^+\text{HOH}_2$) verbleiben und zwar im zeitlichen Mittel länger am O-Atom des Wassers als am Anion. Somit handelt es sich um eine Wasserstoff-Brücke mit unsymmetrischem Doppelminimumpotential und mit der tieferen Potentialmulde am Sauerstoffatom des Wassers. Beispiele dafür sind wäßrige Benzolsulfonsäure- und p-Toluolsulfonsäure-Lösungen (Abb.19d), in denen sich die ($\text{R-SO}_3^- \cdots {}^+\text{HOH}_2$) Gruppierungen bilden.

$\underline{E_{\text{rel}} = \alpha_w}$: Dies bedeutet im allgemeinen, daß die abdissoziierten Protonen alle in Form von H_5O_2^+ vorliegen und nur diese Gruppierungen Ursache für das Kontinuum sind. Daneben gibt es keine weiteren Wasserstoff-Brücken, die einen Beitrag zum Kontinuum liefern. Beispiele dafür sind die Säuren, deren Kontinuumsextinktionen in Abb.15 und 16 im Extinktionsplateau liegen.

b) Vergleich von $\underline{E_{\text{rel}}(1900 \text{ cm}^{-1})}$ und $\underline{E_{\text{rel}}(1500 \text{ cm}^{-1})}$

Ein Vergleich von E_{rel} bei 1900 cm^{-1} mit E_{rel} bei 1500 cm^{-1} , die dem gleichen Spektrum entnommen wurden, ermöglicht eine Aussage darüber, wie symmetrisch die leicht polarisierbaren Wasserstoff-Brücken sind. In Abb.20 sind $E_{\text{rel}}(1900)$ und $E_{\text{rel}}(1500)$ für einige Säuren in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (Mol/l) aufgetragen. Im wesentlichen sind

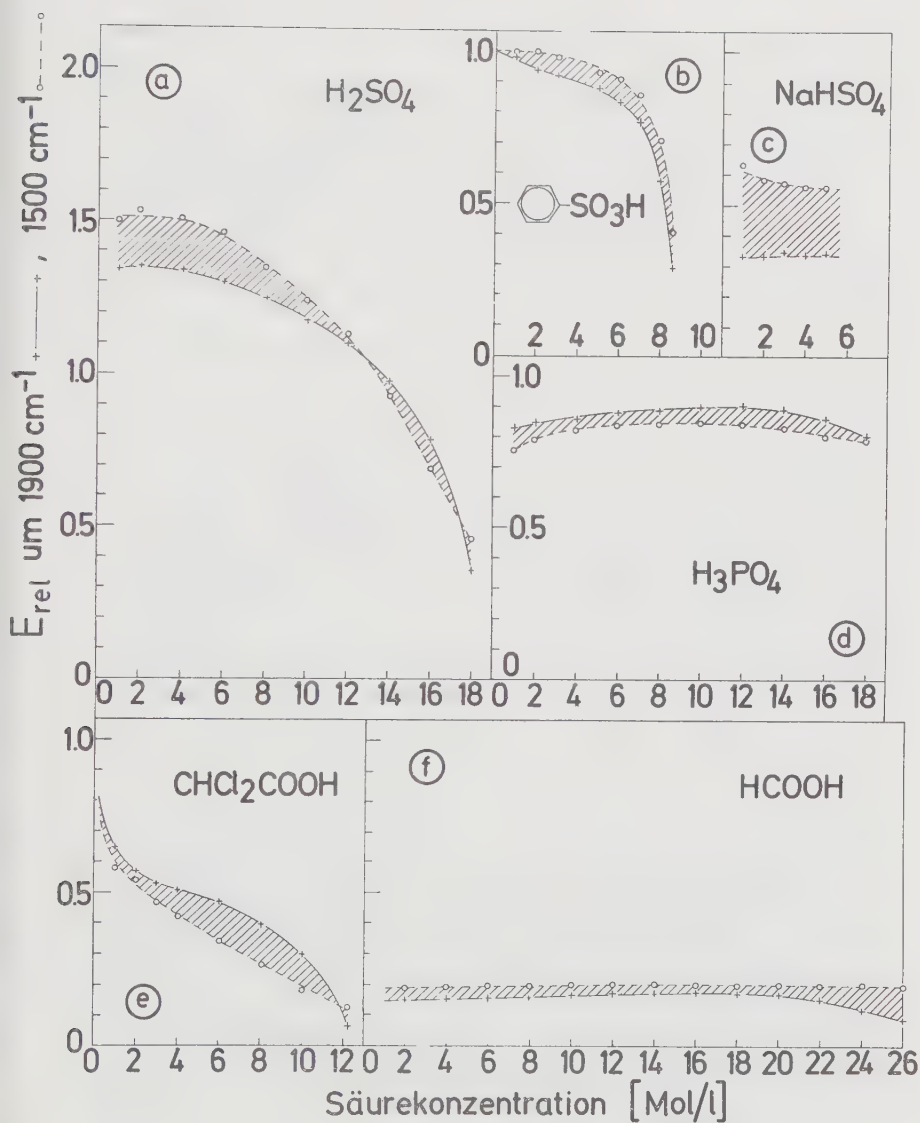


Abb.20: E_{rel} um 1900 cm^{-1} und um 1500 cm^{-1} von wässrigen Säurelösungen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (Mol/l).

zwei Fälle zu unterscheiden.

Ist $E_{\text{rel}}(1900)$ ungefähr gleich $E_{\text{rel}}(1500)$, heißt das, die Wasserstoff-Brücken, die das Kontinuum verursachen, sind weitgehend "symmetrisch". Weichen dagegen die Werte erheblich voneinander ab, handelt es sich entweder um unsymmetrische Wasserstoff-Brücken, oder dem Spektrenuntergrund sind bei 1900 cm^{-1} bzw. bei 1500 cm^{-1} Banden oder Bandenausläufer überlagert.

V.2. Die Dissoziation von Säuren in wäßrigen Lösungen

V.2.1. Das Dissoziationsgleichgewicht

Im allgemeinen wird das Dissoziationsgleichgewicht vereinfacht durch die Gleichung $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ mit K_a als Gleichgewichtskonstante dargestellt. Der Vergleich von E_{rel} und α_w erlaubt - wie eben beschrieben - diesen Vorgang zu differenzieren. In Abb. 21 sind die drei Schritte dargestellt, an deren Ende das abdissoziierte Proton erst in Form von H_5O_2^+ vorliegt. Leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken sind mit einem Pfeil versehen. Die Pfeilrichtung zeigt an, auf welcher Seite sich das Proton im zeitlichen Mittel bevorzugt aufhält.

G1.1: HA ist die undissoziierte Säure. Mit WB_2 hat sich eine leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücke gebildet, die durch ein Kontinuum angezeigt wird. Gleichzeitig werden aber die charakteristischen IR-Banden der undissoziierten Säure HA beobachtet ($E_{\text{rel}} > \alpha_w$). Das heißt, der Brückenverlauf ist als unsymmetrisches Doppelminimumpotential aufzufassen mit dem tiefer gelegenen Minimum an dem Anion der Säure. Ein Beispiel ist die Phosphorsäure. In wäßriger Phosphorsäure-Lösung bilden sich in erster Linie die Wasserstoff-Brücken WB_2 (V.6).

G1.2: Bei Ausbildung der Wasserstoff-Brücken WB_3 in der Lösung werden im Spektrum die IR-Banden des Anions beobachtet, das heißt, die "wahre" Dissoziation ist bereits erfolgt. Das Kontinuum zeigt jedoch nicht den maximalen Wert

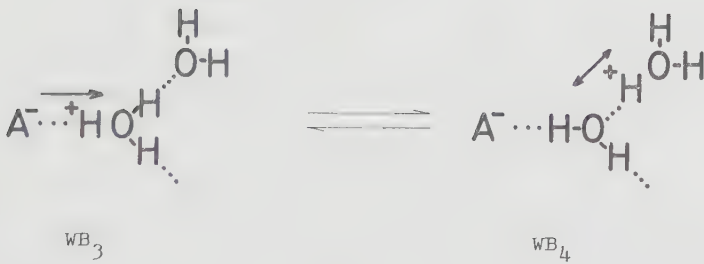
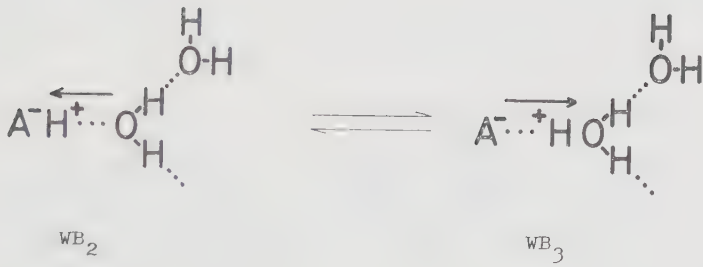


Abb.21: Der Dissoziationsvorgang.

der H_5O_2^+ Gruppierungen an ($E_{\text{rel}} < \alpha_w$), daran ist die WB_3 -Bildung zu erkennen. Wie oben entspricht der Brückenverlauf wieder einem unsymmetrischen Doppelminimumpotential, nur befindet sich dieses Mal die tiefere Mulde am Sauerstoffatom des Wassers. Ein Beispiel dafür ist die Benzolsulfonsäure. In wäßriger Lösung bilden sich neben H_5O_2^+ die Wasserstoff-Brücken WB_3 aus (V.5).

G1.3: Mit dem Übertritt des Protons von WB_3 zum benachbarten Wassermolekül bilden sich die leicht polarisierbaren Wasserstoff-Brücken $(\text{H}_2\text{OH} \cdots \text{OH}_2)^+$. Im Spektrum wird der maximale Extinktionswert für das Kontinuum gemessen ($E_{\text{rel}} = \alpha_w$) und es werden die IR-Banden von A^- beobachtet. Das gilt für nicht zu konzentrierte wäßrige Lösungen (≤ 5 molar) von Säuren mit einem pK_a -Wert < -2 .

V.2.2. Allgemeine Bemerkungen

Die unterschiedlichen Dissoziationsvorgänge von Säuren in wäßrigen Lösungen erlauben, scheinbar widersprüchliche Befunde, die sich aus dem Vergleich von α_w und dem pK_a -Wert ergeben, zu deuten. Dies soll am Beispiel von 5 molaren wäßrigen Benzolsulfonsäure- und Phosphorsäure-Lösungen näher erläutert werden (Abb.18). Die pK_a -Werte beider Säuren sind von vergleichbarer Größenordnung ($\text{pK}_a(\text{Benzolsulfonsäure}) = 1,5$ und $\text{pK}_a(\text{Phosphorsäure}) = 2,1$ (48)). Dagegen unterscheiden sich die α_w -Werte maximal. Innerhalb der Meßgenauigkeit gilt: $\alpha_w(\text{Benzolsulfonsäure}) = 1$ und $\alpha_w(\text{Phosphorsäure}) = 0$. Wird der Anteil der Aktivitätskoeffizienten zum pK_a nicht berücksichtigt ($Q_f = 1$), läßt sich der pK_a -Wert unmittelbar aus α_w bestimmen. Eine einfache Abschätzung zeigt, daß nach α_w für Phosphorsäure ein wesentlich größerer, für Benzolsulfonsäure ein sehr viel kleinerer pK_a -Wert zu erwarten wäre. Das kann wie folgt erklärt werden.

1) Nahezu alle H_3PO_4 -Moleküle liegen in 5 molarer Lösung in Form von WB_2 -Brücken vor (V.6). Nach α_w ist in diesen Brücken die Säure nicht dissoziiert. Offenbar wird aber bei der elektrochemischen pK_a -Bestimmung die Säure in diesen

Brücken als teilweise dissoziiert registriert. Das ist auch verständlich, da das Proton in einer leicht polarisierbaren Wasserstoff-Brücke leichter beweglich ist als in einer ($\text{AH}\cdots\text{OH}_2$) Brücke, die kein Kontinuum verursacht, also nicht mehr außergewöhnlich leicht polarisierbar ist. Damit wird ein kleinerer pK_a -Wert gemessen, als dies nach α_w zu erwarten wäre oder anders, nach dem pK_a -Wert wird H_3PO_4 als eine stärkere Säure eingestuft als nach α_w .

2) Für eine 5 molare Benzolsulfonsäure-Lösung ist $\alpha_w = 1$. Das heißt, alle Säuremoleküle liegen innerhalb der Meßgenauigkeit dissoziiert vor. Ein Teil ist davon in Wasserstoff-Brücken WB_3 lokalisiert (V.5). Nach α_w wird nicht unterschieden, ob die abdissoziierten Protonen den Wasserstoff-Brücken in H_5O_2^+ oder in WB_3 zugeordnet sind. Offenbar werden aber bei der elektrochemischen pK_a -Bestimmung die Protonen in WB_3 als nur zum Teil abdissoziiert registriert. Das ist erklärlich, da das Proton in H_5O_2^+ leichter beweglich ist als in WB_3 . Damit wird ein größerer pK_a -Wert gemessen als nach α_w zu erwarten wäre bzw. ist Benzolsulfonsäure dem pK_a nach eine schwächere Säure als nach dem wahren Dissoziationsgrad.

Aus dem eben angeführten Beispielen ist folgende allgemeine Bemerkung zu dem Problem möglich. Ist der Erwartungswert für den pK_a (ermittelt aus α_w) nicht identisch mit dem Meßwert, so erfolgt die notwendige "Korrektur" über den Anteil der Aktivitätskoeffizienten Q_f . Der Aktivitätskoeffizient selbst ist eine recht komplexe Größe, die die Vielzahl aller Wechselwirkungseffekte summarisch erfaßt. Damit läßt sich nicht einfach erklären, warum sich die Aktivitätskoeffizienten für H_3PO_4 und deren Ionen so sehr von denen für Benzolsulfonsäure unterscheiden (es gilt folgende Relation: $Q_f(\text{Benzolsulfonsäure}) \ll Q_f(\text{Phosphorsäure})$). Die IR-Spektroskopie ermöglicht dagegen zumindest eine qualitative Deutung, indem neben den Molekülen und Ionen auch die leicht polarisierbaren Wasserstoff-Brücken in die Betrachtung mit einbezogen werden.

V.2.3. Der Dissoziationsvorgang

Auch der Dissoziationsvorgang selbst läßt sich über die Vorstellung von unsymmetrischen Wasserstoff-Brücken erklären. Die Säuremoleküle HA, gerade gelöst und noch nicht dissoziiert, bilden mit den benachbarten Wassermolekülen unsymmetrische Brücken des Typs ($\text{AH}\cdots\text{OH}_2$) mit der tieferen Potentialmulde am O-Atom des Wassers. Das Potentialgefälle bewirkt den Übertritt von H^+ zum Wasser. Die Dissoziation erfolgt. Mit fortschreitender Dissoziation wird in der Lösung durch die abdissoziierten Protonen ein Gegenfeld aufgebaut. Dies überlagert sich dem Doppelminimumpotential derart, daß es symmetrischer wird. Die "Symmetrisierung" erfolgt so lange, bis sich Dissoziation und Assoziation die Waage halten, also das Dissoziationsgleichgewicht hergestellt ist.

V.3. Säuren mit $\text{pK}_a < -2$

Wie bereits diskutiert, werden für die IR-Kontinua dieser Säuren für gleich konzentrierte Lösungen immer gleiche Extinktionswerte ermittelt (Abb.15 und 16). Den Spektren von HCl (Abb.4a), HClO_4 (Abb.23a), HJ (Abb.23b) und H_2SO_4 (Abb.24a) ist zu entnehmen, daß auch die Struktur der kontinuierlichen Absorption immer gleich ist, soweit die Anionenbanden eine Beurteilung zulassen. Dies muß als weiterer Hinweis dafür gelten, daß für starke Säuren ($\text{pK}_a < -2$) das Kontinuum immer auf die gleiche Ursache - nämlich auf die sehr leicht polarisierbaren Wasserstoff-Brücken in H_5O_2^+ - zurückzuführen ist.

V.4. Schwefelsäure

In Abb.24a und b sind einige Spektren wäßriger Schwefelsäurelösungen bei verschiedenen Konzentrationen wiedergegeben. Im Bereich relativ niedriger Säurekonzentrationen sind diese in Mol H_2SO_4 pro Liter angegeben, bei höheren Konzentrationen als Molverhältnis Wasser:Schwefelsäure. In Abb.24c sind Spektren wäßriger NaHSO_4 -Lösungen dargestellt. Ihnen kann entnommen werden, welcher Anteil der kontinuier-

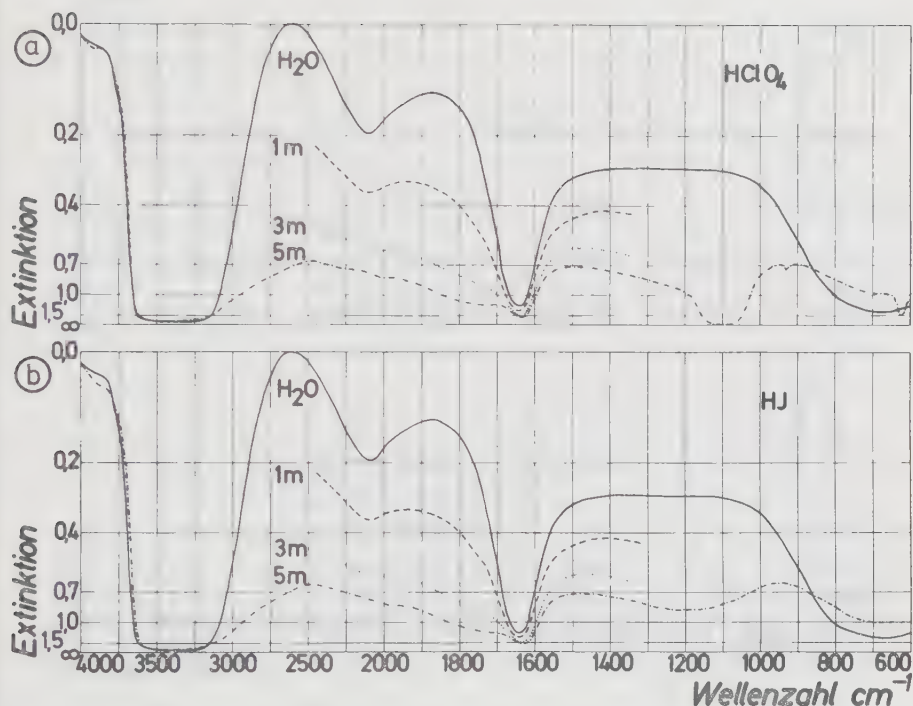


Abb.23: IR-Spektren wäßriger Lösungen (Konzentrationsangaben in Mol/l):

a) HClO₄,

b) HJ,

(Ge-Küvette; Schichtdicke = 15,3 μ ; 25°C).

lichen Absorption in den H₂SO₄-Spektren auf die 2. Dissoziationsstufe zurückzuführen ist.

Es gibt eine Reihe von Arbeiten, in denen die IR-Spektren wäßriger und wasserfreier Schwefelsäure diskutiert werden (72)-(77). Mit Verbesserung der Meßmethoden wurden natürlich auch die Aussagen exakter und einige Zuordnungen mußten später korrigiert werden (z.B. fanden Falk und Giguère (72) in "Ihrer" reinen H₂SO₄ noch $\nu_s(\text{SO}_3)$ Banden des HSO₄⁻ Ions, dies erwies sich später als nicht richtig (77)). Eine Zusammenfassung der Zuordnungen gibt

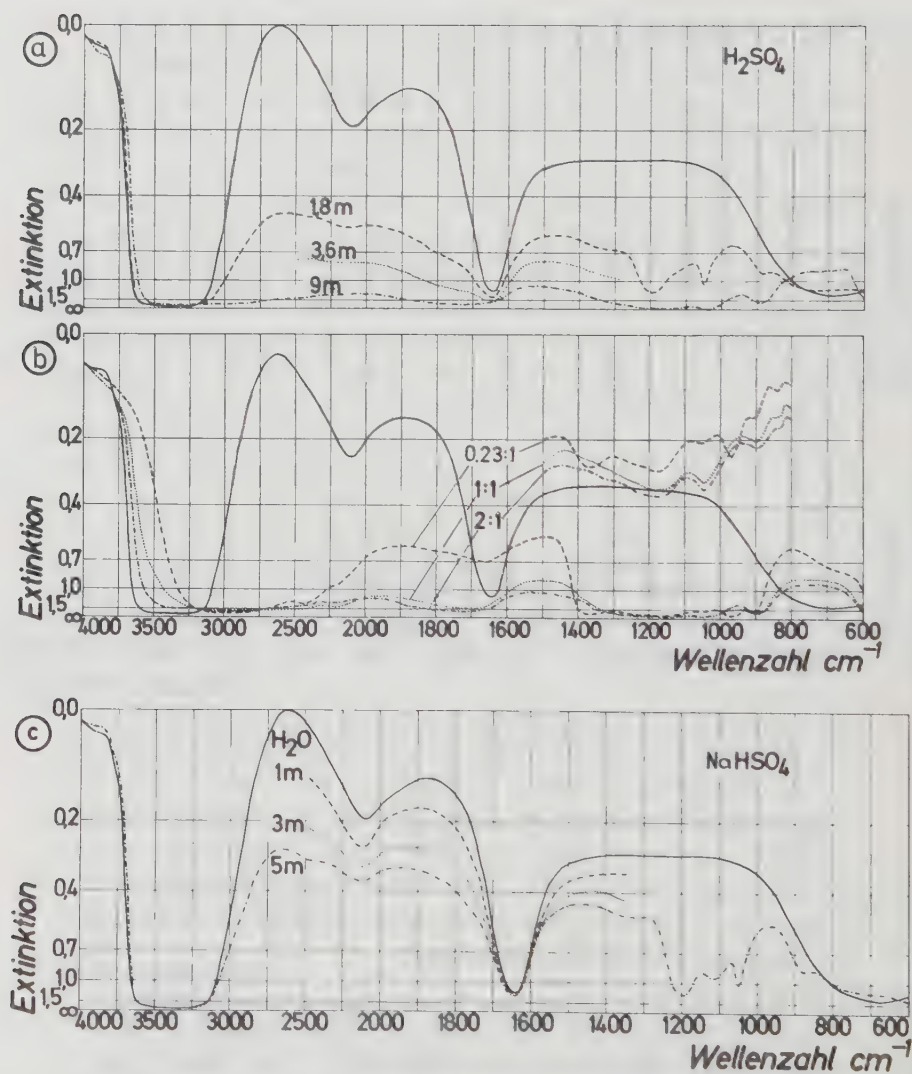


Abb.24: IR-Spektren wäßriger Lösungen (Konzentrationsangaben in Mol/l bzw. als Molverhältnis Wasser:Säure):
 a) und b) H_2SO_4 ,
 c) NaHSO_4 ,
 (Ge-Küvette; Schichtdicke = 15,3 μ ; 25°C).

Stopperka (77). Für die Spektrenaufnahme verwendete er erstmals eine Si-Küvette. Die eigenen Messungen wurden unter ganz anderen Gesichtspunkten durchgeführt (um das Kontinuum möglichst genau vermessen zu können, wurde eine wesentlich größere Schichtdicke für die Proben gewählt). Die resultierenden IR-Spektren (Abb.24a und b) eignen sich zur Diskussion der Banden weniger gut. In Abb.25 sind die Spektren von Stopperka (77) für verschiedene Molverhältnisse $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{SO}_4$ und für wasserfreie Schwefelsäure wiedergegeben.

V.4.1. Der wahre Dissoziationsgrad von H_2SO_4

1. Dissoziationsstufe: In Abb.24b ist ein Teilbereich der H_2SO_4 -Spektren auch für eine Schichtdicke $< 5 \mu$ dargestellt. Im Spektrum für das Molverhältnis Wasser:Säure = 0,23 sind die Banden bei 976 cm^{-1} und 1378 cm^{-1} der $\nu_{\text{as}}\text{S}(\text{OH})_2$ bzw. der $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ Schwingung der wasserfreien Schwefelsäure zugeordnet. Wie ersichtlich, sind diese Banden beim Molverhältnis Wasser:Säure = 1 nicht mehr zu erkennen. Etwas genauer ist dieser Dissoziationsvorgang in den Spektren von Abb.25a zu verfolgen. Dort ist beim Molverhältnis Wasser:Säure=1,36 die Bande bei 976 cm^{-1} gerade noch zu erkennen. Eine Abschätzung zeigt, daß die integrale Extinktion dieser Bande beim Molverhältnis Wasser:Säure = 1,36 weniger als 2% des maximalen Wertes für wasserfreie H_2SO_4 beträgt. Aus diesen Beobachtungen wurde die Änderung von α_w (1. Dissoziationsstufe) mit der Konzentration (bzw. mit dem Molverhältnis Wasser:Säure) ermittelt. Das Ergebnis ist in Abb.26a (bzw. in Abb.26b) wiedergegeben. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen überein, die bei Raman- (78) und Protonenresonanzmessungen (79) gefunden wurden.

2. Dissoziationsstufe: Für die 2. Dissoziationsstufe konnte α_w aus den Spektren nicht ermittelt werden. Jedoch haben Hood und Reilley α_w (2. Stufe) schon 1957 mit Hilfe von Protonenresonanzmessungen bestimmt (79). 1971 veröffentlichten Chen und Irish (78) Raman-spektroskopisch gemessene α_w -Werte. Diese unterscheiden sich insbesondere bei niedrigen Säurekonzentrationen (kleiner als 5 molar) ganz

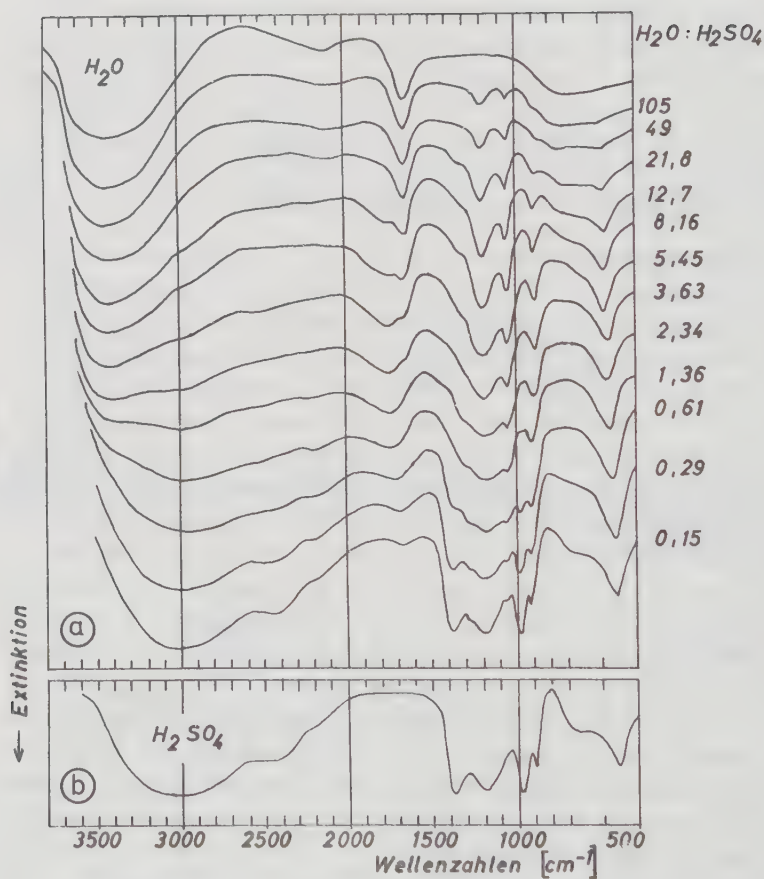


Abb.25: a) IR-Spektren wäßriger H_2SO_4 -Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen (Konzentrationsangaben als Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{SO}_4$),
 b) IR-Spektrum von H_2SO_4 ,
 (Spektren wurden (77) entnommen).

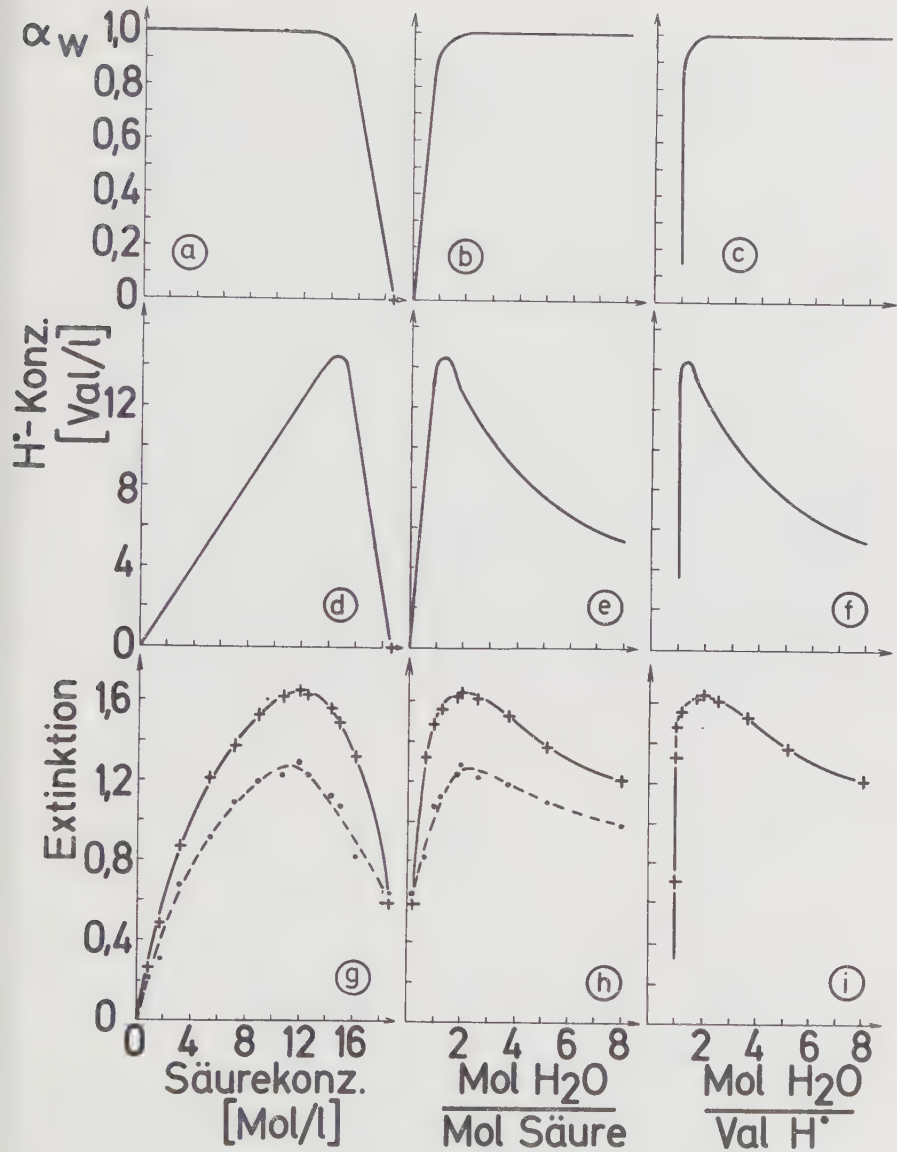
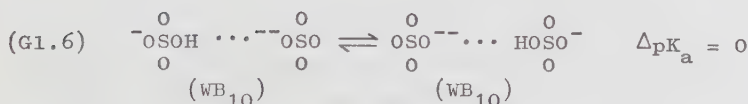
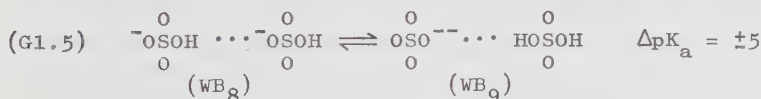
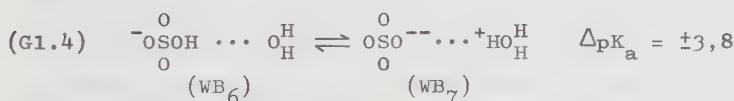


Abb.26: α_w , die H^+ -Konzentration und die Kontinuums-extinktion (— um 1900 cm^{-1} und - - - um 1500 cm^{-1}) wäßriger H_2SO_4 -Lösungen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (Mol/l), dem Molverhältnis $H_2O:H_2SO_4$ und dem Äquivalentverhältnis $H_2O:H^+$.

K_p ist die Gleichgewichtskonstante der Autoprotolyse (49). Obwohl es noch andere Gleichgewichte gibt (z.B.: $2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HS_2O_7^-$), können diese aus der Betrachtung ausgeschlossen werden, denn nach Gillespie und Robinson (80) sind die Anteile von WB_5 ($H_3SO_4^+$ und HSO_4^-) in wasserfreier Schwefelsäure um Größenordnungen größer als die anderer Ionen. Eine genaue Analyse des H_2SO_4 -Spektrums (25b) zeigt, daß weder Banden von $H_3SO_4^+$ noch von HSO_4^- -Ionen beobachtet werden können. Das heißt, innerhalb der Meßgenauigkeit ist das Gleichgewicht Gl.3 vollständig zur linken Seite hin verschoben.

Young und Walrafen ordnen bei sehr hohen Säurekonzentrationen (bei denen den H_3O^+ Ionen kaum noch Hydratwasser zur Verfügung stehen) die Bande um 1680 cm^{-1} dem $H_5SO_5^+$ Ion zu. Damit kann nur folgende Gruppierung gemeint sein: $(HO)_2OSO \cdots HOH_2$ ($\Delta pK_a = 5$). Wenn aus der Arbeit auch nicht hervorgeht, welche Schwingung gemeint ist, kann diese Gruppierung als Ursache für die Bande um 1680 cm^{-1} ausgeschlossen werden. Dies, weil in dem Konzentrationsbereich $0,5 < \text{Mol Wasser/Mol Säure} < 1$ bei zunehmender Säurekonzentration die integrale Extinktion von $H_2SO_4 + H_3O^+$ zunimmt. Wie in V.9.1 gezeigt wird, ist die genannte Bande der H_2O Scherenschwingung in WB_2 zuzuordnen.

2. Dissoziationsstufe:



Am Gang von E_{rel} mit der Säurekonzentration (Abb.19a und c) soll im folgenden diskutiert werden, welche der an-

gegebenen Wasserstoff-Brücken leicht polarisierbar sind und damit zum Kontinuum beitragen.

Konzentrationsbereich mit dem Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4 > 2$:
Wie bereits festgestellt, sind in wäßrigen H_2SO_4 -Lösungen bei diesen Konzentrationen nahezu alle Protonen der 1.Stufe von der Schwefelsäure abdissoziiert, das heißt:

$\alpha_w(1.\text{Stufe}) = 1$ (Abb.26b). Somit bleibt nur zu klären, ob die abdissoziierten Protonen in Form von WB_2 in der Nähe des Anions verbleiben oder H_5O_2^+ bilden? Dazu muß $E_{\text{rel}}(1.\text{Stufe})$ bestimmt werden. Die E_{rel} -Werte in Abb.19a, die aus den Spektren wäßriger Schwefelsäurelösungen ermittelt wurden, entsprechen $E_{\text{rel}}(1.\text{Stufe} + 2.\text{Stufe})$. Die E_{rel} -Werte in Abb.19c für wäßrige NaHSO_4 -Lösungen entsprechen $E_{\text{rel}}(2.\text{Stufe})$. Aus der Differenz dieser beiden Größen erhält man die E_{rel} -Werte für die 1.Dissoziationsstufe:
$$E_{\text{rel}}(1.\text{Stufe}) = E_{\text{rel}}(\text{H}_2\text{SO}_4) - E_{\text{rel}}(\text{NaHSO}_4).$$

Abb.19a und c ist zu entnehmen, daß E_{rel} (soweit die Extinktionswerte für NaHSO_4 vorliegen) nahezu 1 beträgt, das heißt: $\alpha_w(1.\text{Stufe}) = E_{\text{rel}}(1.\text{Stufe})$. Nach den Überlegungen in V.1.4 besagt dieser Befund, daß die abdissoziierten Protonen weitgehend als H_5O_2^+ vorliegen.

Da die $\alpha_w(2.\text{Stufe})$ -Werte nicht vorliegen, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, auf welche Wasserstoff-Brücken der Anteil von $E_{\text{rel}} > 1$ in Abb.19a zurückzuführen ist. Es ist aber zu vermuten, daß ein Teil davon den WB_7 Brücken zugeschrieben werden muß - ganz in Analogie zu den Befunden bei Benzolsulfonsäure (V.5.2). Diese Vermutung stützt sich auf folgende Befunde von Chen und Irish (78) (82).

Chen und Irish untersuchten wäßrige Schwefelsäurelösungen Raman-spektroskopisch. Bestimmten insbesondere die Intensität der SO_4^{--} - und HSO_4^- -Linien bei 981 cm^{-1} bzw. bei 1050 cm^{-1} (ermittelten unter anderem daraus α_w und Q_c) und fanden daneben eine sehr starke Zunahme der Halbwertsbreite ($\omega - \omega_Q$) der 981 cm^{-1} Linie. Sie deuteten letztgenannten Befund mit der Ausbildung der Wasserstoff-Brücken WB_7 , in denen das Proton fluktuiert. Nach einer Ableitung von Kreevoy (83)(84) wurde aus $\omega - \omega_Q = 1/\pi\epsilon\tau = 1,06 \cdot 10^{-11} \cdot \tau^{-1}$ auf die mittlere Le-

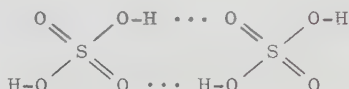
bensdauer (während der das Proton am Anion verbleibt) geschlossen. 10^{-11} Sek. entspricht dabei einer Bandenverbreiterung von 1 cm^{-1} . Für eine 2 molare H_2SO_4 -Lösung wird eine Linienverbreiterung von etwa 30 cm^{-1} beobachtet. Das entspricht $3 \cdot 10^{12} \text{ Sek}^{-1}$, einer Frequenz, die auch für den Positionswechsel des Protons in einer H_5O_2^+ Wasserstoff-Brücke angenommen wird (21).

Konzentrationsbereich mit dem Molverhältnis Wasser:Säure < 2:

In diesem Konzentrationsbereich geht mit Zunahme der Säurekonzentration die Anzahl der H_5O_2^+ Gruppierungen zurück. Es bilden sich statt dessen die Wasserstoff-Brücken WB_2 . Beim Molverhältnis Wasser:Säure = 1 ist die maximale Konzentration an abdissoziierten Protonen und damit auch an WB_2 Gruppierungen erreicht. Es gibt nahezu keine H_5O_2^+ Brücken mehr in der Lösung, denn das Verhältnis Wassermoleküle:abdissoziierte Protonen beträgt - wie das Molverhältnis Wasser:Säure - ungefähr 1 (Abb.26f). Damit müssen die Wasserstoff-Brücken WB_2 Ursache für das in Abb.24b zu beobachtende Kontinuum und demzufolge leicht polarisierbar sein. Vermutlich sind bei $E_{\text{rel}}(1900)$ die OH-Banden ausläufer der undissoziierten H_2SO_4 mit einbezogen (gegenüber den OH-Wasserbanden sind diese nach kleineren Wellenzahlen hin verschoben (Abb.24)). Das erklärt die relative Zunahme von $E_{\text{rel}}(1900)$ gegenüber $E_{\text{rel}}(1500)$ mit steigender Säurekonzentration, die in Abb.20a zu beobachten ist.

Wasserfreie Schwefelsäure: Bei der konzentriertesten Schwefelsäurelösung, von der ein IR-Spektrum aufgenommen wurde, kommen auf 1 Mol H_2SO_4 0,23 Mol H_2O (Abb.24b). Diese H_2SO_4 -Lösung ist 18 molar. Das bedeutet, daß noch ungefähr 4 Äquivalente der WB_2 Brücken in 1 Liter dieser Lösung sind. In Abb.26h ist die Kontinuumsextinktion in Abhängigkeit vom Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{SO}_4$ dargestellt. Wird das Molverhältnis kleiner 2, geht auch das Kontinuum zurück. Verlängert man die Extinktionskurve bis sie die Ordinate berührt (das heißt, bis der Wasseranteil Null wird), so ist der Extinktionswert für diesen Punkt relativ gering. Eine kontinuierliche Absorption - verursacht durch die Wasserstoff-Brücken WB_4 - erscheint danach nicht als wahrscheinlich.

Daß WB_4 nicht mehr leicht polarisierbar ist, dafür spricht auch die Bandenbildung um 2400 cm^{-1} (Abb.25). Die Bande wird erst beobachtet, wenn das Molverhältnis Wasser/Säure <1 ist. Entsprechend den Befunden an seleniger und schwefliger Säure ist die Bande der $2\text{O}(\text{OH})$ Schwingung in WB_4 zuzuordnen (85). WB_4 wäre danach wie folgt darzustellen:



V.5. Benzolsulfonsäure

In Abb.27 sind einige Spektren wäßriger Benzolsulfonsäurelösungen bei verschiedenen Konzentrationen wiedergegeben. Die Spektren für hohe Konzentrationen wurden bei 60°C aufgenommen, da der Schmelzpunkt wasserfreier Benzolsulfonsäure bei 54°C liegt. Diese Temperaturänderung konnte vorgenommen werden, da sich gezeigt hat, daß das IR-Kontinuum nahezu temperaturunabhängig ist (zwischen 20°C und 90°C (VII)).

V.5.1. Der wahre Dissoziationsgrad

In den Spektren von Abb.27b ist ein sehr starker Rückgang der Banden um 1350 cm^{-1} und um 900 cm^{-1} mit zunehmendem Wassergehalt zu beobachten. Beim Molverhältnis Wasser:Säure = 2 sind die Banden weitgehend verschwunden. Nach Simon und Kriegsmann (sie untersuchten die $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ Banden (86)) ist die Bande um 1350 cm^{-1} der antisymmetrischen SO_2 Valenzschwingung der Doppelbindung in der $\text{SO}_2(\text{OH})$ Gruppe zugeordnet. Bei der Bande um 900 cm^{-1} handelt es sich um die Valenzschwingung der SO Einfachbindung in dieser Gruppe. Der Rückgang dieser Banden mit zunehmendem Wassergehalt zeigt die Dissoziation der Benzolsulfonsäure an.

In Abb.28a, b und c ist α_w - berechnet aus den genannten Banden - in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (Mol/l), dem Molverhältnis Wasser:Säure und dem Verhältnis Wasser pro abdissoziiertem Proton aufgetragen.

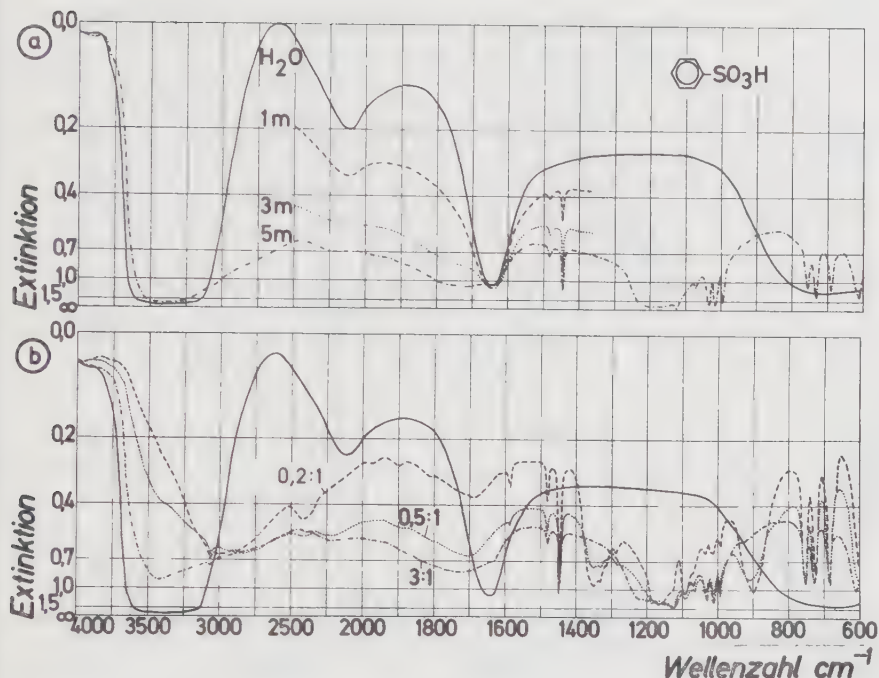


Abb.27: IR-Spektren wäßriger Benzolsulfonsäurelösungen
 a) Konzentrationsangabe in Mol/l (25°C),
 b) Konzentrationsangabe als Molverhältnis
 Wasser:Säure (60°C),
 (Ge-Küvette; Schichtdicke = $15,3 \mu$)

Im Gegensatz zu Schwefelsäure nimmt hier also α_w ab, sobald einem Säuremolekül weniger als zwei Wassermoleküle zur Verfügung stehen (Abb.28b). Bei weiterer Zunahme der Säurekonzentration bzw. Abnahme des Molverhältnisses Wasser:Säure ändert sich auch die Relation Wasser pro abdissoziiertem Proton, das heißt, es ändert sich der Hydrationsgrad n von $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. n nimmt von 2 (beim Molverhältnis Wasser:Säure = 2) auf ungefähr 1 (beim Molverhältnis Wasser:Säure $< 0,5$) ab (Abb.28c). Das heißt, im Konzentrationsbereich mit Wasser:Säure $< 0,5$ können sich kaum mehr H_5O_2^+ Gruppierungen bilden.

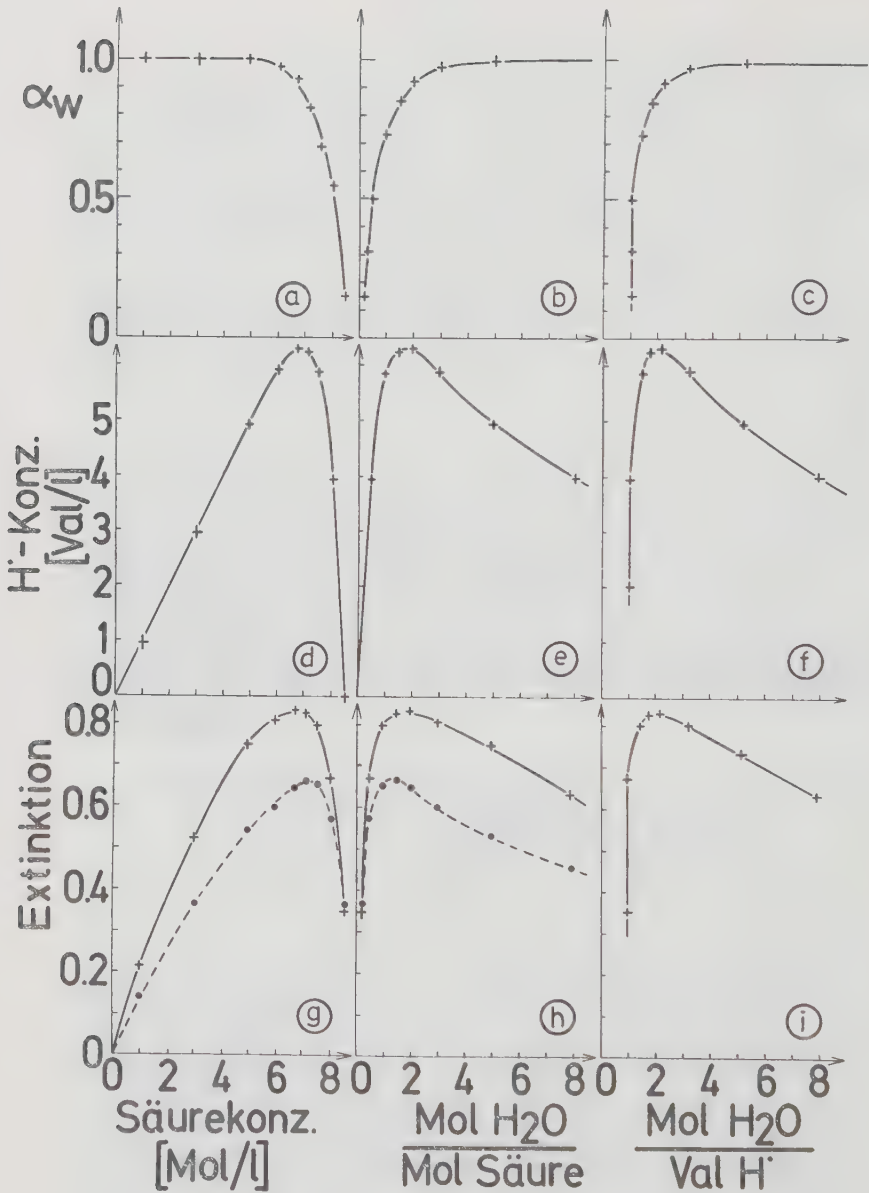
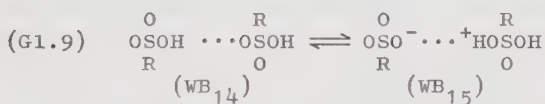
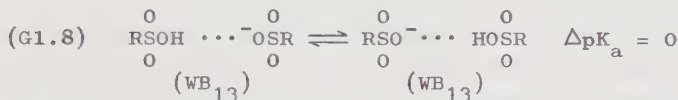
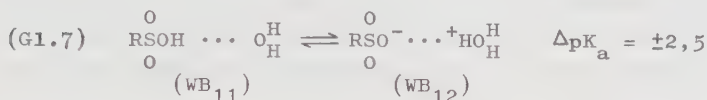


Abb.28: α_w , die H⁺-Konzentration und die Kontinuumspektroskopie (— um 1900 cm^{-1} und - - - um 1500 cm^{-1}) wässriger Benzolsulfonsäurelösungen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (Mol/l), dem Molverhältnis Wasser: Benzolsulfonsäure und dem Äquivalentverhältnis H₂O:H⁺.

V.5.2. Leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken

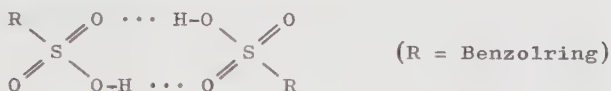
In diesem Abschnitt soll geklärt werden, welche Wasserstoff-Brücken Ursache für die kontinuierliche Absorption sind, die in dem Spektren wäßriger Benzolsulfonsäurelösungen zu beobachten ist (Abb.27). Es können sich folgende Wasserstoff-Brücken in den Lösungen bilden (R = Benzolring):



Welche der Brücken leicht polarisierbar sind und bei welcher Konzentration sie sich bilden, zeigt ein Vergleich von α_w mit $E_{\text{rel}}(1900)$ (Abb.19b) bzw. von $E_{\text{rel}}(1900)$ mit $E_{\text{rel}}(1500)$ (Abb.20b) bei verschiedenen Konzentrationen.

Wäßrige Benzolsulfonsäurelösungen: Abb.19b zeigt, daß E_{rel} bis zu einer 7,5 molaren Lösung (das entspricht einem Molverhältnis Wasser:Säure = 1) kleiner ist als α_w . Das bedeutet nach V.1.3, nicht alle abdissoziierten Protonen liegen in Form von H_5O_2^+ vor, ein Teil verbleibt in den Wasserstoff-Brücken WB₁₂. Wie im vorangegangenen Abschnitt festgestellt wurde, existieren beim Molverhältnis Wasser:Säure < 0,5 neben der undissoziierten Benzolsulfonsäure nur noch WB₁₂ Gruppierungen. Das Kontinuum im Spektrum für diese Konzentration zeigt an (Abb.27b), daß diese Wasserstoff-Brücken leicht polarisierbar sein müssen. Über den gesamten Konzentrationsbereich wird also das Kontinuum

dem bei 0,2 (Abb.27b) zeigt, daß das Kontinuum mit Verringerung der Wasseranteile stark zurückgeht. In Abb.28h ist die Kontinuumsextinktion in Abhängigkeit von dem Molverhältnis Wasser:Säure aufgetragen. Verlängert man die Kurve bis zum Molverhältnis Wasser:Säure = 0, ist kein nennenswerter Beitrag für ein Kontinuum zu erwarten. In den Spektren für sehr hohe Säurekonzentrationen, ist (wie bei H_2SO_4) ein Bande um 2400 cm^{-1} zu beobachten. Sie ist hier wie dort der $\nu(\text{OH})$ Oberschwingung in den Säure-Säure Wasserstoff-Brücken zuzuordnen (analog auch den Befunden bei Polystyrolsulfonsäurefolien (21)):



Für das Molverhältnis Wasser:Säure = $1/2$ sind etwa 50% der Säuremoleküle undissoziiert und die anderen 50% haben mit den benachbarten Wassermolekülen die WB_{12} Gruppierungen gebildet. Wie aus den Spektren in Abb.27b ersichtlich, ist die Bande um 2400 cm^{-1} bei dieser Konzentration fast verschwunden, das heißt, die oben dargestellte zweifache Verknüpfung ist offenbar aufgehoben. Danach haben sich die Wassermoleküle so angeordnet, daß sich ein Wassermolekül zwischen zwei Sulfogruppen einlagert. Dieser Befund bestätigt die Kettenbildung, die im vorangegangenen Abschnitt angegeben wurde.

V.5.3. p-Toluolsulfonsäure

In Abb.29 sind einige Spektren wäßriger p-Toluolsulfonsäure-Lösungen dargestellt. Die Säure konnte nur bis zur maximalen Löslichkeit einer 5 molaren Lösung untersucht werden. Bis zu dieser Konzentration ist sie direkt mit der Benzolsulfonsäure vergleichbar. Das Koninuum ist von gleicher Größenordnung und bei einer 5 molaren Lösung sind nach α_w alle Säureprotonen abdissoziiert. Wie für Benzolsulfonsäure verbleibt ein Großteil der abdissoziierten Protonen in Wasserstoff-Brücken des Typs WB_{12} , denn

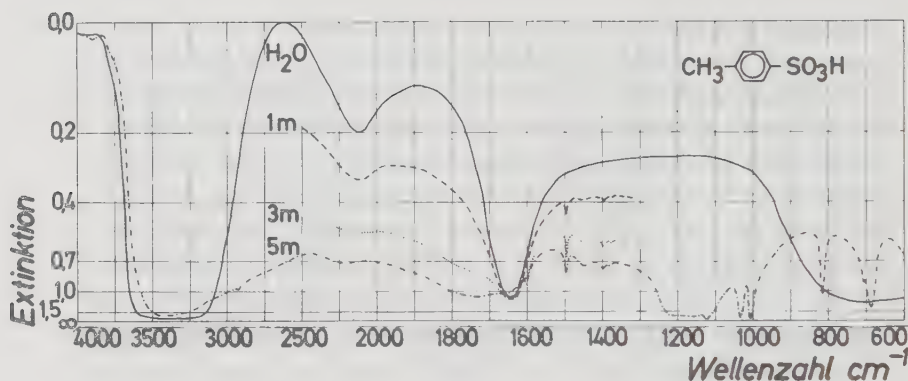


Abb.29: IR-Spektren wässriger p-Toluolsäure-Lösungen (Konzentrationsangaben in Mol/l), (Ge-Küvette; Schichtdicke = 15,3 μ ; 25°C).

auch hier führt die Analyse der Spektren zu dem Ergebnis:
 $\alpha_w > E_{rel}$.

V.5.4. Allgemeine Bemerkungen

Die Brückenbildung WB_{12} klärt einen Widerspruch der bei früheren α_w -Bestimmungen an vergleichbaren Systemen registriert wurde. Mock und Marshall (87) bestimmten den Dissoziationsgrad von Polystyrolsulfonsäure elektrochemisch und ermittelten einen Wert von 0,38 - weitgehend unabhängig von der Konzentration. Kotin und Nagasawa (88), sowie Dinis und Choppin (89) bestimmten dagegen mit Hilfe von Protonenresonanzmessungen für einen großen Konzentrationsbereich 1 als wahren Dissoziationsgrad. Ein Ergebnis, das später von Zundel und Metzger mit Hilfe der IR-Spektroskopie (4) und schließlich in dieser Arbeit für p-Toluol- und Benzolsulfonsäure noch einmal bestätigt wurde.

Der Widerspruch zwischen dem elektrochemischen und den übrigen Meßergebnissen läßt sich folgendermaßen erklären. Bei der Bestimmung von α_w durch Protonenresonanzmessung, IR- und Raman-Spektroskopie werden alle abdisso-

ziierten Protonen - ob sie nun in den Wasserstoff-Brücken von H_5O_2^+ oder in denen von $\text{A}^-\cdots^+\text{HOH}_2$ vorliegen - gleichwertig registriert. Elektrochemisch erfolgt die Bestimmung von α_w über die Leitfähigkeit Λ . Sie ist zwangsläufig geringer, wenn das abdissoziierte Proton in den Wasserstoff-Brücken des Typs WB_{12} und damit in unmittelbarer Nähe des Anions verbleibt, als wenn sich die leicht polarisierbaren Wasserstoff-Brücken H_5O_2^+ bilden. Somit nimmt der elektrochemisch gemessene Dissoziationsgrad mit der Ausbildung der $\text{A}^-\cdots^+\text{HOH}_2$ Brücken gegenüber dem mit Hilfe der anderen Methoden ermittelten α_w ab (dazu auch Kap.VI).

V.6. Phosphorsäure

An dieser Stelle soll noch einmal die Phosphorsäure besprochen werden, die bereits in Kap.IV im Zusammenhang mit anderen Phosphaten diskutiert wurde. In Abb.14c und d waren einige Spektren wäßriger H_3PO_4 -Lösungen dargestellt.

V.6.1. Der wahre Dissoziationsgrad

Es genügt im folgenden die 1.Dissoziationsstufe zu betrachten, denn α_w (2.Stufe) und α_w (3.Stufe) sind innerhalb der Meßgenauigkeit immer 0. In Abb.14d zeigt das Verschwinden der Bande um 1080 cm^{-1} (es handelt sich dabei um die PO_2 Schwingung des H_2PO_4^- Ions) an, daß α_w schon für 6 molare Phosphorsäure nahezu 0 wird. Aus der Bande wurden die α_w -Werte für niedrige Konzentrationen bestimmt. Sie sind in Abb.30a in Abhängigkeit von der Säurekonzentration aufgetragen. Aus dem Zusammenhang von α_w und Molarität wurde die Konzentration der abdissoziierten Protonen berechnet. Für 2 molare Phosphorsäure hat die Konzentration ein Maximum (Abb.30b). Unbeeinflusst davon steigt das Kontinuum weiter an (Abb.30c).

V.6.2. Leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken

In Diesem Abschnitt soll geklärt werden, welche Wasserstoff-Brücken Ursache für die kontinuierliche Absorption sind, die in den Spektren wäßriger H_3PO_4 -Lösungen

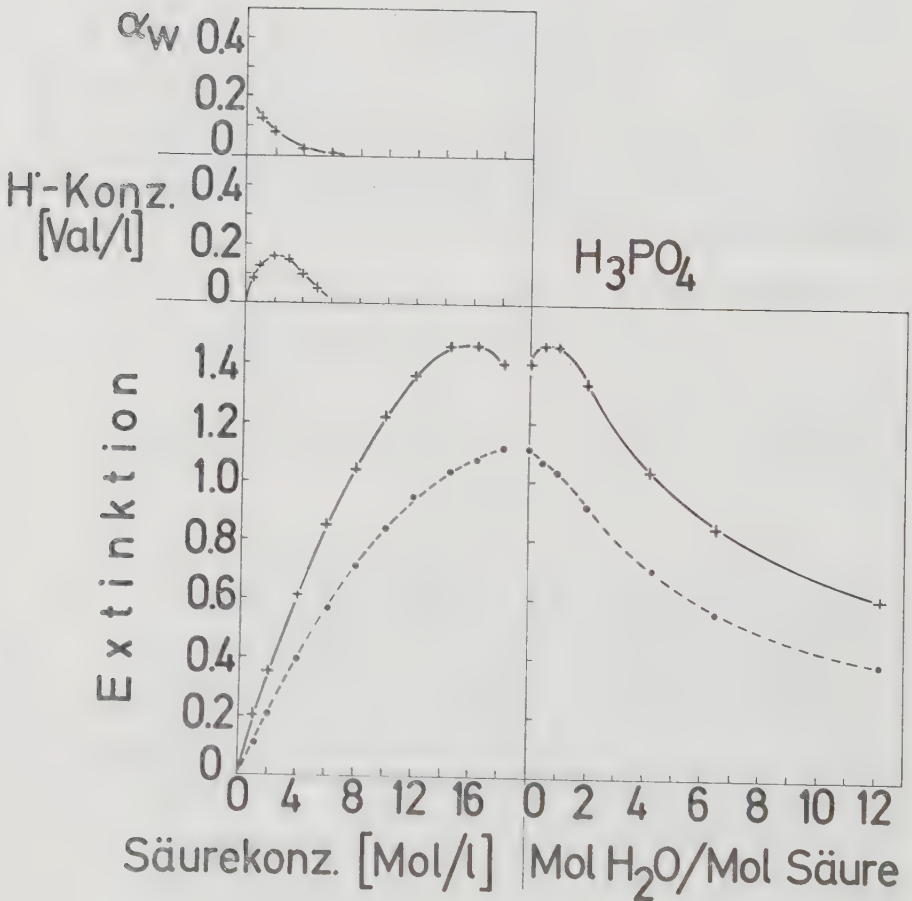
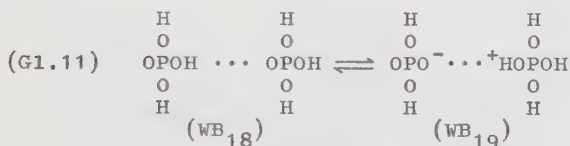
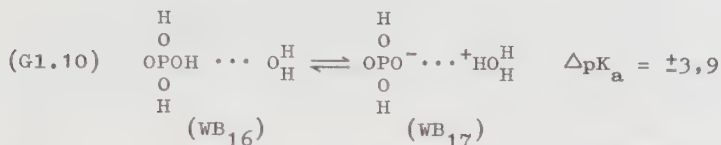


Abb.30: α_w , die H^+ -Konzentration und die Kontinuums-Extinktion (— um 1900 cm^{-1} und - - - um 1500 cm^{-1}) wäßriger H_3PO_4 -Lösungen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (Mol/l) bzw. dem Molverhältnis Wasser/Phosphorsäure.

beobachtet werden (Abb.14c und d). Es können sich folgende Wasserstoff-Brücken in der Lösung bilden:



Welche der Brücken leicht polarisierbar sind und bei welcher Konzentration sie sich bilden, zeigt ein Vergleich von α_w und $E_{\text{rel}}(1900)$ (Abb.19d) bzw. von $E_{\text{rel}}(1900)$ und $E_{\text{rel}}(1500)$ (Abb.20d) bei verschiedenen Konzentrationen.

Wäßrige H_3PO_4 -Lösungen: Abb.19d ist zu entnehmen, daß E_{rel} immer sehr viel größer als α_w ist. Das Kontinuum muß danach in erster Linie von den WB₁₆ Gruppierungen verursacht werden. Im Konzentrationsbereich mit $\alpha_w > 0$ müssen daneben auch geladene Brücken zum Kontinuum beitragen. Es ist unwahrscheinlich, daß es sich dabei nur um die H_5O_2^+ Gruppierungen handelt. Ihr Verschwinden bei höheren Konzentrationen müßte nämlich durch eine Änderung von E_{rel} in Abb.19d angezeigt werden, die nicht beobachtet wird. Daher ist anzunehmen, daß die Zunahme der α_w -Werte mit Abnahme der Säurekonzentration im wesentlichen die Verschiebung des Gleichgewichts G1.10 von links nach rechts anzeigt. Auch der Gang von $E_{\text{rel}}(1900)$ und $E_{\text{rel}}(1500)$ in Abb.20d spricht für einen einzigen Brückentyp, denn die beiden E_{rel} -Werte unterscheiden sich nur geringfügig über den gesamten Konzentrationsbereich.

Wasserfreie Phosphorsäure: Das Kontinuum kann hier nur noch auf die Wasserstoff-Brücken WB₁₈ zurückgeführt werden.

Aus den Phosphorsäure-Spektren geht unmittelbar hervor, daß das Gleichgewicht Gl.11 innerhalb der Meßgenauigkeit vollständig zur linken Seite hin verschoben ist (Abb.14d). Das bedeutet, das Proton verbleibt bei Fluktuation in den Wasserstoff-Brücken von Gl.11 im zeitlichen Mittel sehr viel länger am Anion als am O-Atom der benachbarten Phosphorsäure.

V.6.3. Allgemeine Bemerkungen

a) Im Zusammenhang mit den leicht polarisierbaren Brücken ist ein Befund erstaunlich. Die Ursache für das Kontinuum geht mit zunehmender Säurekonzentration von WB_{16} nach WB_{18} über. Trotz Änderung der Kontinuumsursache wird jedoch keine Änderung der Intensität des Kontinuums beobachtet. E_{rel} bleibt über den gesamten Konzentrationsbereich etwa gleich groß (Abb.19d). Dieser Befund läßt nur eine Schlußfolgerung zu, daß nämlich die Potentiale von WB_{16} und WB_{18} miteinander vergleichbar sein müssen.

b) Für alle untersuchten Säuren (mit $0 < \alpha' < 1$) ist α' sehr viel größer als α_w (Abb.17 und 18). Einzig H_3PO_4 bildet eine Ausnahme. $\alpha'(H_3PO_4)$ gibt den wahren Dissoziationsgrad für einen relativ großen Konzentrationsbereich (1 molare bis 5 molare Lösung) nahezu richtig wieder (Abb.19d). Dies erklärt sich damit, daß bei der elektrochemischen pK_a -Bestimmung auch die leicht polarisierbaren $(POH \cdots OH_2)$ Brücken mitregistriert werden.

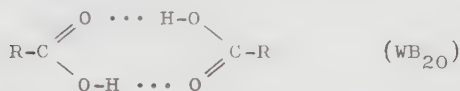
c) Bereits früher wurden IR-spektroskopische Untersuchungen an wesentlich komplizierteren Systemen mit Phosphatgruppen vorgenommen. So diskutierte Hofmann (90) die Spektren wäßriger ATP-Lösungen und Papakostidis (91) die Spektren von Phospholipidmodellen. Dem Befund, daß Phosphate leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken bilden, kann nun hinzugefügt werden, daß diese Brücken bzgl. ihrer Polarisierbarkeit eine ausgesprochene Sonderstellung gegenüber Wasserstoff-Brücken in vergleichbaren Systemen einnehmen.

V.7. Carbonsäuren

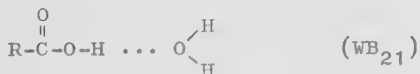
In Abb.31 bis 33 sind IR-Spektren wäßriger Carbon-säurelösungen wiedergegeben. Dem pK_a -Wert nach gilt folgende Reihung: Trifluoressigsäure ($pK_a = 0,2$), Trichlor-essigsäure ($pK_a = 0,7$), Dichloressigsäure ($pK_a = 1,4$), Monochloressigsäure ($pK_a = 2,9$), Ameisensäure ($pK_a = 4,1$) und Propionsäure ($pK_a = 4,9$). Wie aus den Spektren in den drei Abbildungen ersichtlich, geht in dieser Reihen-folge auch die Intensität des Kontinuums zurück.

V.7.1. IR-Banden in Spektren wäßriger Carbonsäurelösungen

Eine Zuordnung der Banden findet man z.B. bei Spin-ner (92)(93). Die wasserfreien Carbonsäuren bilden bekannt-lich Dimere der Art:



Am Beispiel von Trifluoressigsäure (Abb.30d) kann gut ver-folgt werden, wie diese Dimerenbildung bei Zugabe von Was-ser aufgehoben wird. Die Bande um 1470 cm^{-1} ist der $\delta(\text{OH})$ und die um 890 cm^{-1} der $\gamma(\text{OH})$ Schwingung in WB_{20} zugeord-net. Die Banden gehen mit Zusatz von Wasser zurück und sind beim Molverhältnis Wasser:Säure = 1 nahezu verschwun-den. Dagegen haben sich zwei neue Banden bei 1330 cm^{-1} und 980 cm^{-1} ausgebildet. Sie sind jetzt der $\delta(\text{OH})$ bzw. $\gamma(\text{OH})$ Schwingung in



zugeordnet. Daneben sind auch ihre Oberschwingungen zu beobachten: $2\gamma(\text{OH})$ bei 1970 cm^{-1} und $2\delta(\text{OH})$ bei 2600 cm^{-1} . Dies in Analogie zu den entsprechenden Schwingungen in $\text{OH} \cdots \text{N}$ Brücken (12)(71). Die Schwingungen in WB_{20} und WB_{21}

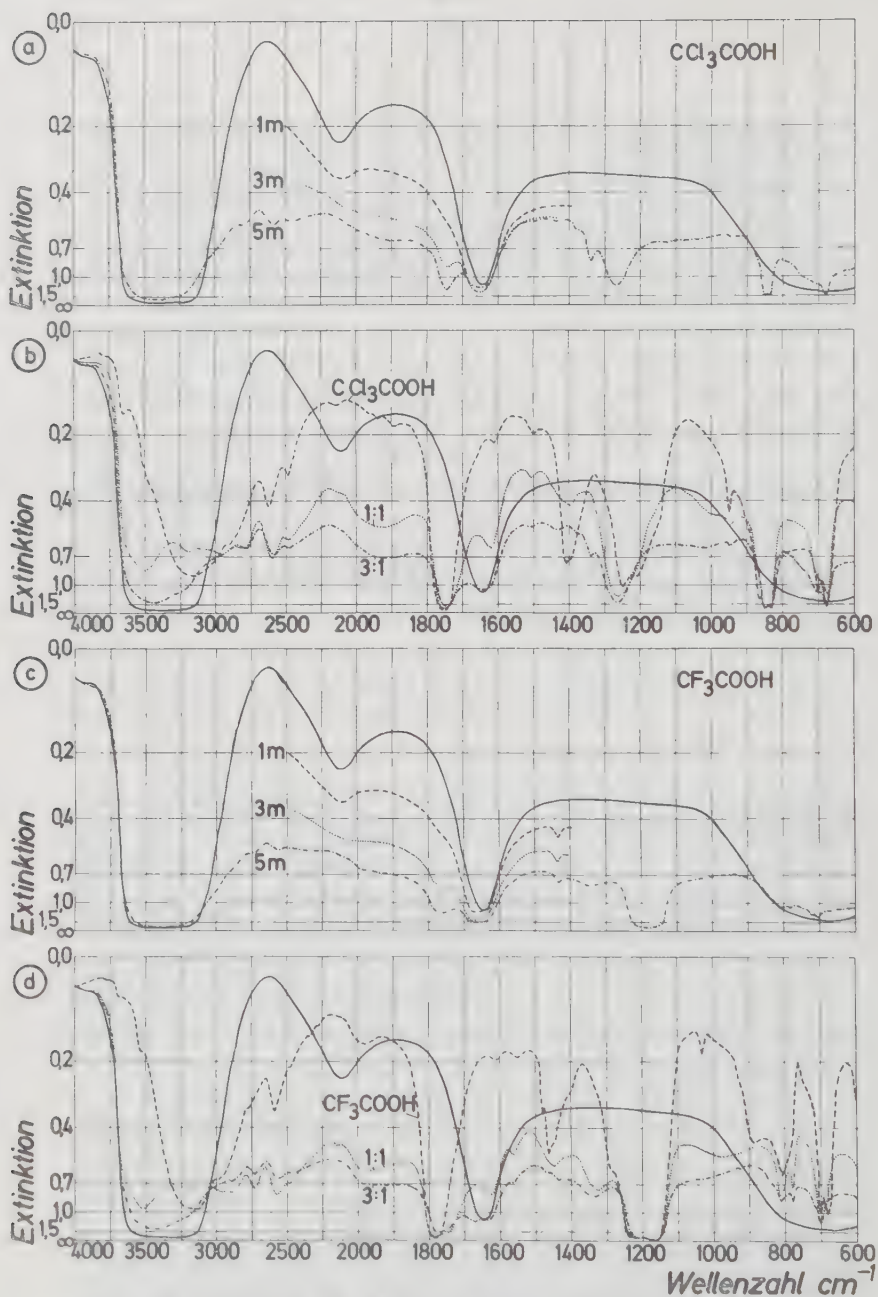


Abb.31: IR-Spektren wäßriger Lösungen (Konzentrationsangaben in Mol/l bzw. als Molverhältnis Wasser:Säure) von:
 a) und b) CCl_3COOH ,
 c) und d) CF_3COOH ,
 (Ge-Küvette; Schichtdicke = 15,3 μ ; 25°C).

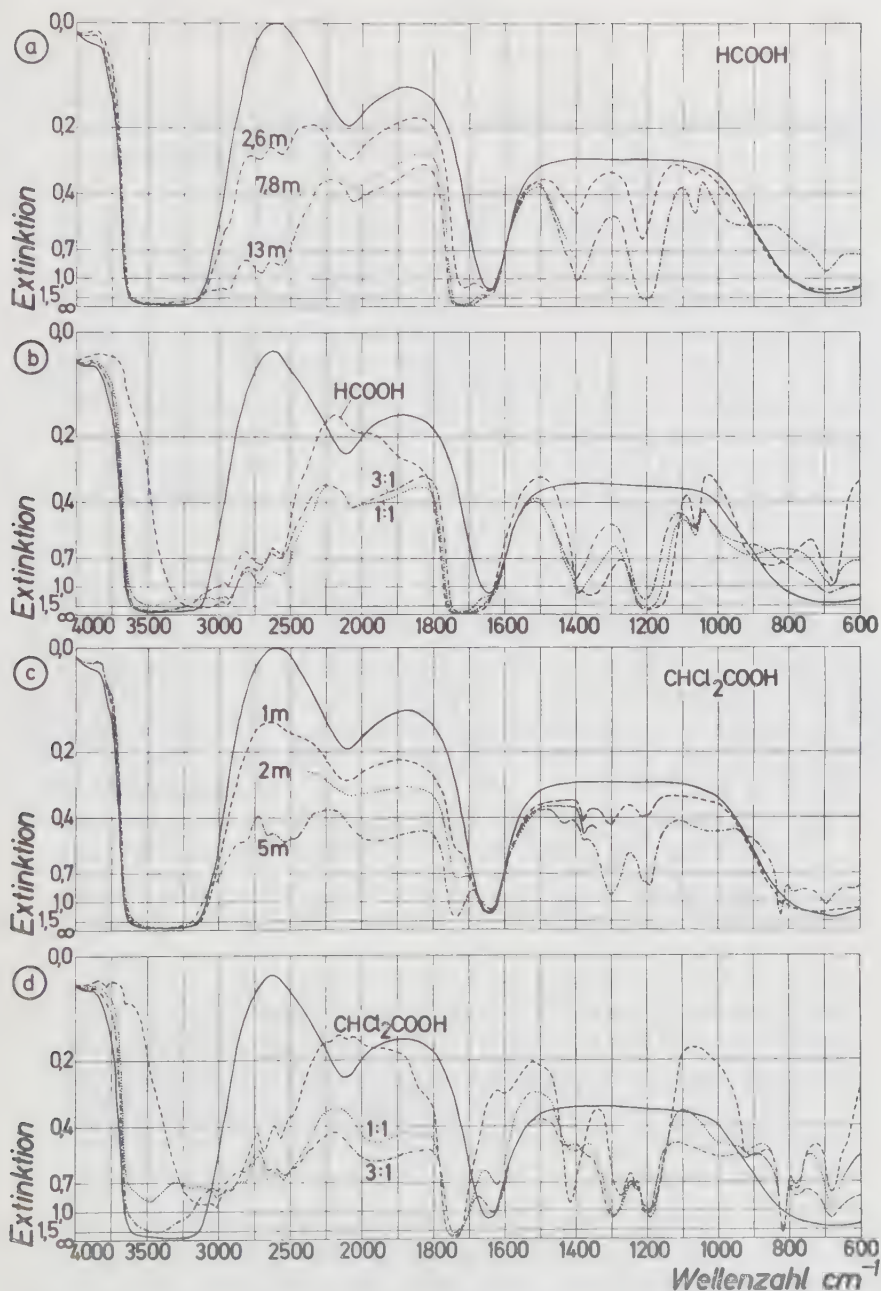


Abb.32: IR-Spektren wässriger Lösungen (Konzentrationsangaben in Mol/l bzw. als Molverhältnis Wasser:Säure) von
 a) und b) HCOOH,
 c) und d) CHCl2COOH,
 (Ge-Küvette; Schichtdicke = 15,3 μ ; 25°C).

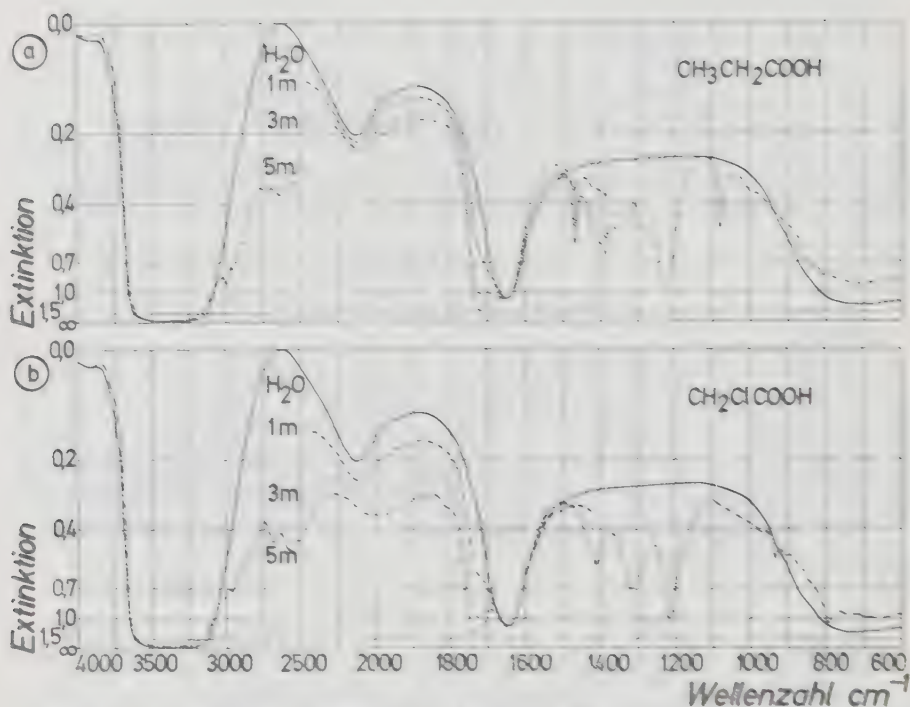


Abb. 33: IR-Spektren wässriger Lösungen (Konzentrationsangaben in Mol/l bzw. als Molverhältnis Wasser:Säure von
 a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$,
 b) CH_2ClCOOH ,
 (Ge-Küvette; Schichtdicke = $15,3 \mu$; 25°C).

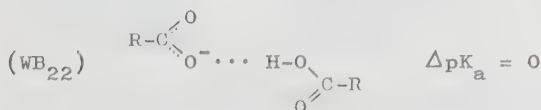
sind aus zwei Gründen für die folgende Diskussion wichtig. Einmal überlagert sich die $\text{C}=\text{O}$ Bande dem Spektrum genau dort, wo üblicherweise das Kontinuum bei 1900 cm^{-1} vermessen wird. Zum anderen besagen die OH-Schwingungen in den Wasserstoffbrücken WB_{20} und WB_{21} , daß diese nicht Ursache für ein Kontinuum sein können.

Eine weitere Bande ist im folgenden von Interesse, die Bande um 1750 cm^{-1} . Sie ist in den Spektren aller Carbonsäuren zu beobachten und wird von der $\text{C}=\text{O}$ Schwingung der undissoziierten Säuren verursacht. Als Maß für die Dissoziation wurde sie zur Bestimmung von α_{H} herangezogen.

V.7.2. Wahrer Dissoziationsgrad und leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken

In Abb.34 bis 36 ist der wahre Dissoziationsgrad von Trifluor-, Trichlor- und Dichloressigsäure in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (Mol/l) und dem Molverhältnis Wasser:Säure wiedergegeben. Aus α_w wurde die jeweilige Konzentration der abdissoziierten Protonen berechnet. Sie ist gleichfalls in den Abbildungen dargestellt. Das Maximum ist immer im Bereich Wasser:Säure > 2 zu finden. Es sind also immer mehr als zwei Wassermoleküle pro undissoziierte Säure notwendig, damit die Dissoziation erfolgt (Abb. 34f und 35f). Der maximale Wert der Kontinuumsextinktion (Abb.34g, 35g und 36f) ist ungefähr bei der gleichen Säurekonzentration erreicht wie das Maximum der abdissoziierten Protonen (Abb.34d, 35d und 36c). Danach ist anzunehmen, daß in Spektren wäßriger Carbonsäurelösungen hauptsächlich die H_5O_2^+ Gruppierungen das Kontinuum verursachen. Die Frage ist nun, gibt es noch andere Wasserstoff-Brücken, die neben H_5O_2^+ das Kontinuum mitbewirken?

In Abb.19e, f und g sind die $E_{\text{rel}}(1900)$ - und α_w -Werte von Trifluor-, Trichlor- und Dichloressigsäure in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Während bei niedrigen Säurekonzentrationen α_w und E_{rel} ungefähr übereinstimmen, ist bei höheren Konzentrationen E_{rel} stets größer als α_w . Das deutet zunächst darauf hin, daß neben H_5O_2^+ weitere Wasserstoff-Brücken leicht polarisierbar sein sollten. Es wurde bereits festgestellt, daß WB_{20} und WB_{21} dafür nicht in Frage kommen. Bei nur teilweiser Dissoziation ist aber die Bildung einer weiteren leicht polarisierbaren Wasserstoff-Brücke denkbar:



In Abb.20e ist E_{rel} für Dichloressigsäure bei 1900 cm^{-1} und bei 1500 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Säurekonzentration

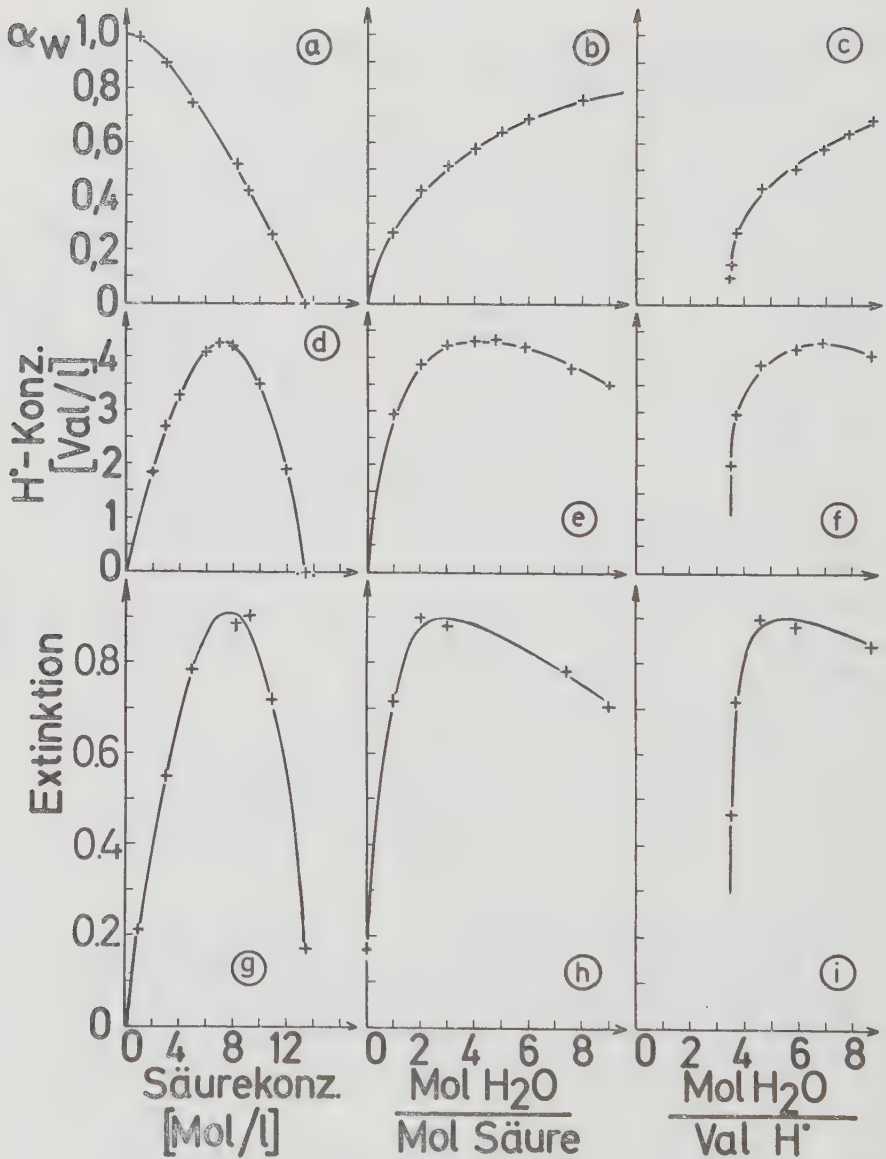


Abb.34: Wahrer Dissoziationsgrad α_w , H⁺-Konzentration und Kontinuumsextinktion um 1900 cm⁻¹ wäßriger CF₃COOH-Lösungen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (Mol/l), dem Molverhältnis H₂O:CF₃COOH und dem Äquivalentverhältnis H₂O:H⁺.

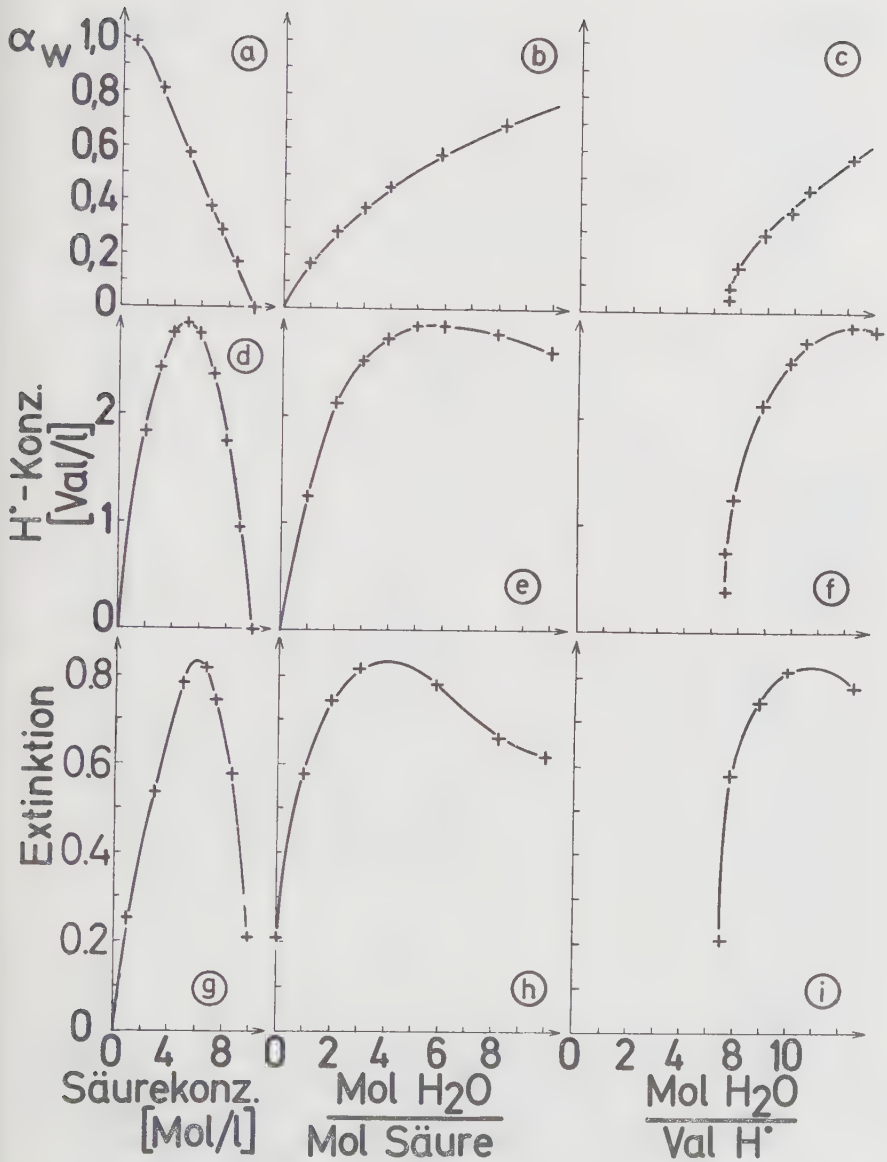


Abb.35: Wahrer Dissoziationsgrad α_w , H^+ -Konzentration und Kontinuumsextinktion um $1900\ cm^{-1}$ wäßriger CCl_3COOH -Lösungen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (Mol/l), dem Molverhältnis $H_2O:CCl_3COOH$ und dem Äquivalentverhältnis $H_2O:H^+$.

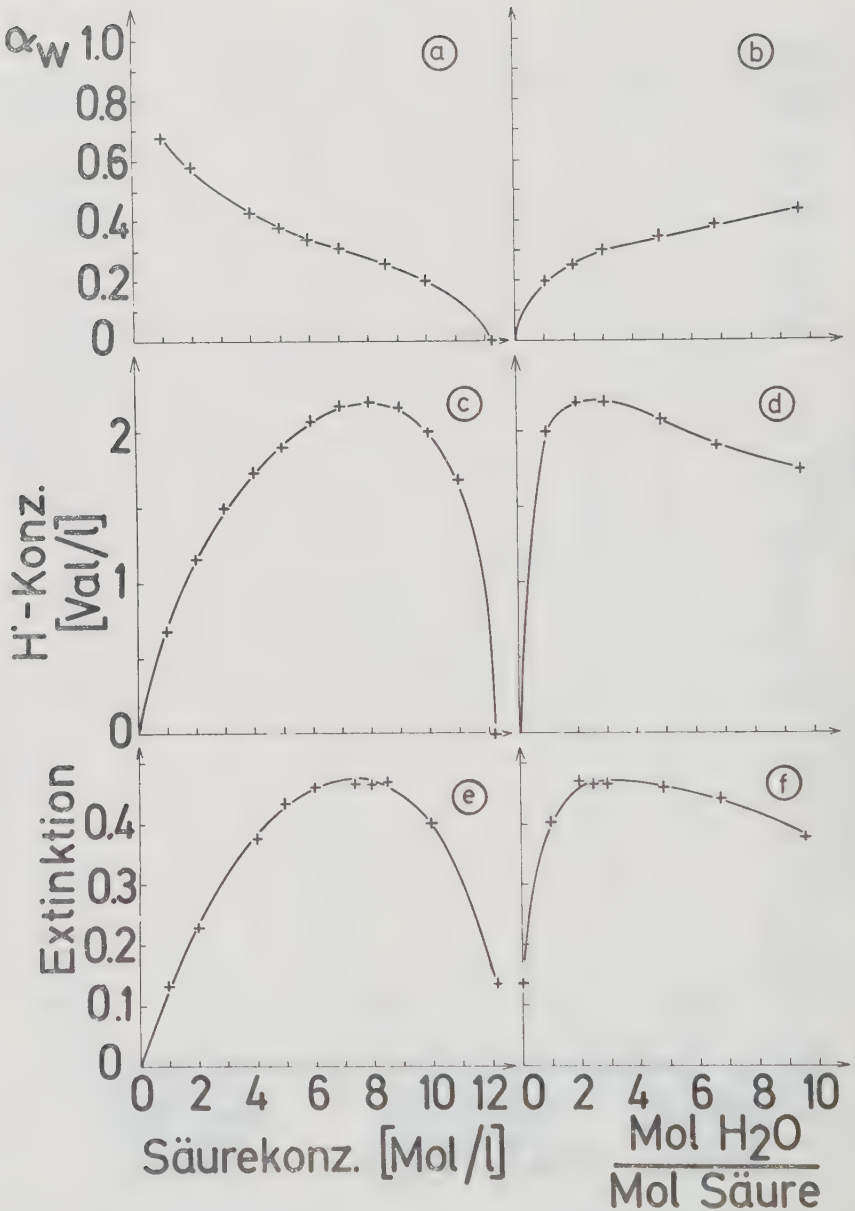


Abb. 36: Wahrer Dissoziationsgrad α_w , H⁺-Konzentration und Kontinuumsextinktion um 1900 cm⁻¹ wäßriger CHCl₂COOH-Lösungen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (Mol/l), dem Molverhältnis H₂O:CHCl₂COOH und dem Äquivalentverhältnis H₂O:H⁺.

aufgetragen. Hier wird deutlich, daß E_{rel} nur bei 1900 cm^{-1} größer als α_w ist, bei 1500 cm^{-1} stimmt E_{rel} mit α_w überein. Eine Abschätzung des Anteils, den die 2γ Bande um 1900 cm^{-1} zum Extinktionswert beiträgt, zeigt, daß allein diese Bande den Unterschied von $E_{\text{rel}}(1900)$ und α_w in Abb. 19e, f und g bewirkt. Eine kontinuierliche Absorption wird demnach bei wäßrigen Carbonsäurelösungen einzig von den H_5O_2^+ Gruppierungen verursacht.

Besonders deutlich wird der die Betrachtung komplizierende Einfluß der Bande bei 1900 cm^{-1} im Fall der Ameisensäure, bei der keine meßbare Dissoziation mehr stattfindet. Für Ameisensäure ist die Extinktion um 1900 cm^{-1} in Abb.37 in Abhängigkeit von der Säurekonzentration und dem Molverhältnis Wasser:Säure dargestellt. Das Extinktionsmaximum liegt beim Molverhältnis Wasser:Säure = 1. Schreibt man nun diesem Untergrundsanstieg Schwingungen in den Wasserstoff-Brücken WB_{21} zu, so erhält man zwangsläufig beim Molverhältnis Wasser:Säure = 1 ein Maximum, da hier die Konzentration der WB_{20} Gruppierungen ein Maximum hat. In Abb.20f sind die E_{rel} -Werte von Ameisensäure bei 1900 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Säurekonzentration aufgetragen. Wie daraus ersichtlich, bleibt $E_{\text{rel}}(1500)$ über den gesamten Konzentrationsbereich konstant, während die $E_{\text{rel}}(1900)$ -Werte ab dem Molverhältnis Wasser:Säure = 1 zu höheren Säurekonzentrationen hin kleiner werden. Damit ist am Beispiel der Ameisensäure noch einmal gezeigt, warum

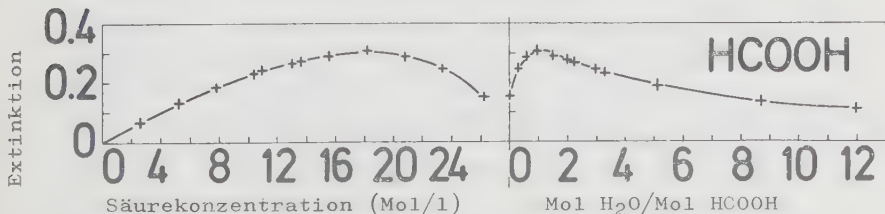


Abb.37: Extinktion (um 1900 cm^{-1}) des Untergrundes von Spektren wäßriger HCOOH -Lösungen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration bzw. vom Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{HCOOH}$.

die Extinktionswerte in Abb.15 und 16 nicht Null werden, wenn keine Protonen mehr abdissoziieren: Ursache für den verbleibenden Untergrundsanstieg um 1900 cm^{-1} sind die Banden und deren Ausläufer von Schwingungen in Wasserstoff-Brücken des Typs $\text{AH}\cdots\text{OH}_2$.

V.8. Einordnung früherer Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden wäßrige Säurelösungen auf ihr Kontinuum hin untersucht. Ein Ergebnis zeigen die Abb. 15 und 16, dort sind die Kontinuumsextinktionen in Abhängigkeit von ihrem pK_a aufgetragen. Bereits früher wurden Reihenuntersuchungen vorgenommen mit Kontinuum und pK_a -Wert als Variable (10)(12). Diese und die eigenen Ergebnisse werden im folgenden miteinander verglichen.

V.8.1. IR-Kontinuum von wäßrigen Lösungen protonierter Amine in Abhängigkeit vom pK_a

Ziel dieser Untersuchungen, die von Seßler vorgenommen wurden (10), war es, herauszufinden, inwieweit die Ausbildung leicht polarisierbarer Wasserstoff-Brücken des Typs $(\text{NH}\cdots\text{N})^+$ vom pK_a des protonierten Amins abhängt. Die pK_a -Werte der etwa 20 untersuchten protonierten Basen reichen von 0 bis 11. Eine Schwierigkeit besteht beim Vergleich mit den hier vorliegenden Ergebnissen. Seßler führte seine Messungen immer bei einem konstanten Molverhältnis von Wasser/Base durch. Damit variiert die molare Konzentration für verschiedene Systeme. Will man die einzelnen Ergebnisse miteinander vergleichen, müssen die für das Kontinuum in Frage kommenden Gruppen pro Volumeneinheit für alle Systeme konstant gehalten werden. Das ist in der vorliegenden Arbeit dadurch geschehen, daß immer nur Ergebnisse gleichmolarer Lösungen einander gegenübergestellt wurden.

Um einen Zusammenhang herstellen zu können, wurden aus der Arbeit von Seßler 4 Meßreihen wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abb.38 dargestellt. Die Konzentration der Lösungen beträgt immer 5 Mol/l . In der Abbildung ist die Kontinuumsextinktion in Abhängigkeit von der Proto-

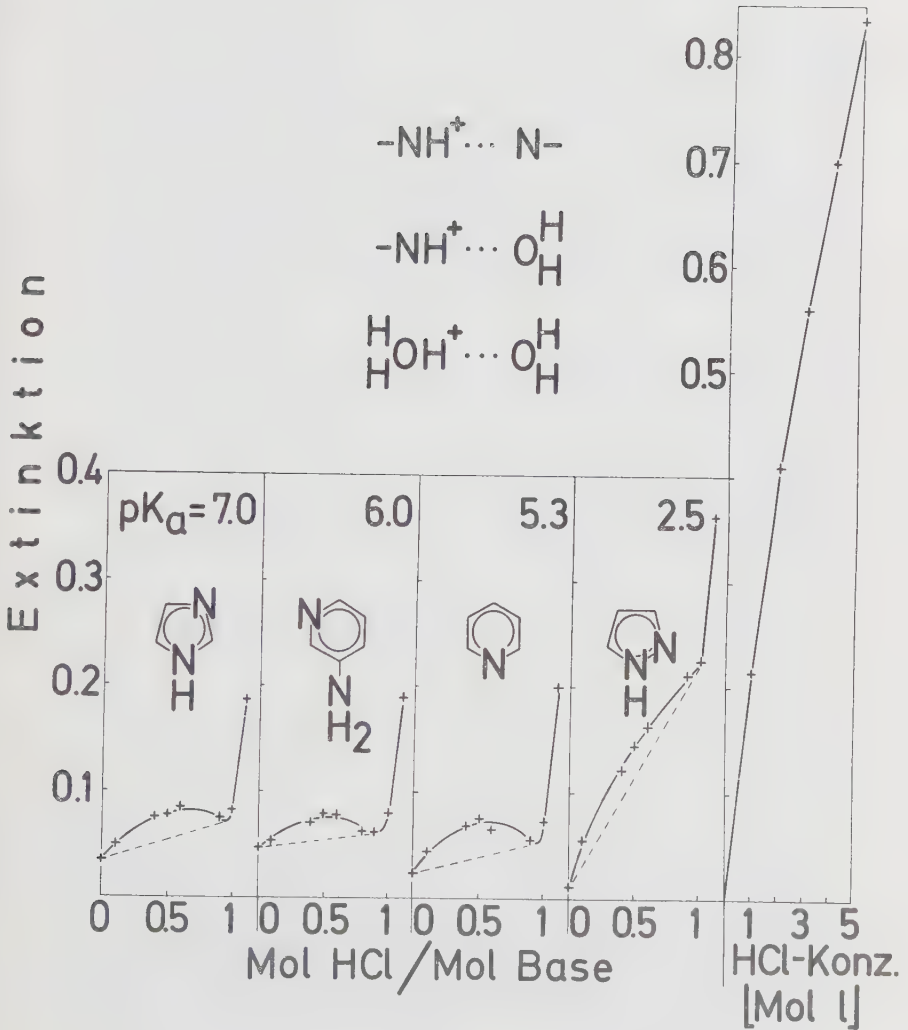


Abb.38: Kontinuumspektroskopie um 1900 cm^{-1} 5 molarer wässriger Basenlösungen bzw. von Wasser bei unterschiedlichem Zusatz von HCl (Konzentrationsangaben als Molverhältnis HCl:Base bzw. in Mol HCl/l).

nierung wiedergegeben. Das heißt, die reinen Lösungen von Imidazol, 3-Aminopyridin, Pyridin und Pyrazol wurden schrittweise mit HCl versetzt bis zur vollständigen Protonierung und darüber hinaus. Vollständige Protonierung bedeutet im Diagramm: Molverhältnis HCl/Base = 1. Ohne Berücksichtigung der Cl^- Ionen sind die vollständig protonierten Basenlösungen nichts anderes als 5 molare Säurelösungen mit den pK_a -Werten 7,0, 6,0, 5,3 und 2,5 für die vier angeführten Beispiele. Die Kontinuumsextinktion dieser "Säuren" wurde nachträglich in Abb.16 eingetragen. Wie daraus ersichtlich, liegen die Extinktionswerte der protonierten Basen im Bereich der Extinktionskurve, die die übrigen Säuren bilden. Für die drei protonierten Basen mit $\text{pK}_a > 5$ wird ein relativ geringer Untergrundsanstieg beobachtet, der vom pK_a -Wert weitgehend unabhängig ist, während die protonierte Pyrazol-Lösung deutlich eine kontinuierliche Absorption aufweist. Bei den Basen mit $\text{pK}_a > 5$ ist die Anhebung des Untergrundes den Bandenausläufern der $(\text{NH}\cdots\text{O})^+$ Valenzschwingung bzw. der 2γ Schwingung zuzuschreiben. Dagegen gleichen die Verhältnisse bei der Pyrazol-Lösung ungefähr denen der Dichloressigsäure-Lösung.

Seßler zeigte, daß für protonierte Basen mit weiter abnehmenden pK_a -Werten das Kontinuum weiter ansteigt. Dieser qualitative Befund entspricht ebenfalls dem Diagramm in Abb.16. Damit kann die Untersuchung wäßriger Lösungen vollständig protonierter Basen (mit $\text{pK}_a < 7$) auf die von wäßrigen Säurelösungen zurückgeführt werden.

Für die ersten drei Basen in Abb.38 wird ein vergleichbarer Gang der Kontinuumsabsorption mit der Protonierung beobachtet. Die Extinktion hat beim Molverhältnis HCl: Base = 0,5 ein Maximum. Dies ist schon mehrfach diskutiert worden (10)(95), es wird den leicht polarisierbaren Wasserstoff-Brücken $(\text{NH}\cdots\text{N})^+$ zugeschrieben, die die protonierten Basen mit der unprotonierten verknüpfen. Naturgemäß kann sich die größte Anzahl dieser Brücken dann bilden, wenn die Basen gerade zur Hälfte protoniert sind. Auch bei Pyrazol wird diese Brückenbildung beobachtet. Das Kontinuum von $(\text{NH}\cdots\text{N})^+$ überlagert sich dort dem Kontinuum anderer leicht polarisierbarer Wasserstoff-Brücken, wie sie in diesem pK_a -Bereich für Säuren beobachtet werden (in erster Linie H_2O_2^+). Der in Abb.38 zu beobachtende Extinktionsanstieg bei weiterem

Zusatz von HCl über die vollständige Protonierung hinaus, ist nur noch auf die $H_5O_2^+$ Gruppierungen zurückzuführen. Zum Vergleich ist die Kontinuumsextinktion von reiner wäßriger HCl-Lösung bis zu einer Konzentration von 5 Mol HCl/l angegeben.

Die anfangs gestellte Frage, ist die Polarisierbarkeit der $(NH \cdots N)^+$ Brücken vom pK_a -Wert der protonierten Base abhängig, beantwortet die Betrachtung der Abb.38. In den vier Fällen beobachtet man ähnliche Kontinua, das heißt, die Polarisierbarkeit der Brücken unterscheidet sich nicht wesentlich. Ob in den Lösungen protonierter Basen mit $pK < 3$ neben $H_5O_2^+$ auch andere Wasserstoff-Brücken leicht polarisierbar sind und damit zum Kontinuum beitragen (z.B.: $(NH^+ \cdots OH_2)$ oder $(N \cdots ^+HOH_2)$), kann aus den vorliegenden Meßergebnissen nicht beurteilt werden. Dazu müßten ϵ_{rel} und α_w für die entsprechenden Lösungen ermittelt werden.

V.8.2. IR-Spektren von Carbonsäure-Stickstoffbase-Gemischen

Lindemann hat Gemische von Stickstoffbasen und Carbonsäuren IR-spektroskopisch untersucht (12), um Aufschluß über die Bildung von Wasserstoff-Brücken insbesondere der leicht polarisierbaren zu bekommen. Ähnliche Systeme haben auch De Tar und Novak vermessen (96). Lindemann diskutiert vornehmlich Gemische mit einem Molverhältnis Säure:Base = 1. Die Einordnung der Wasserstoff-Brücken $(OH \cdots N)$ erfolgt über die Differenz der pK_a -Werte.

In einer der Meßreihen wurden Gemische von Methylimidazol (pK_a des protonierten Methylimidazols ist 6,9) mit Säuren ($1,48 \leq pK_a \leq 9,89$) untersucht. Die pK_a -Differenz dieser Gemische bleibt also innerhalb der Grenzen: $-5,42 \leq \Delta pK_a \leq 2,99$. Für die Mischung mit $\Delta pK_a = 2,99$ wurde nur ein vergleichsweise niedriger Untergrundsanstieg beobachtet. Alle anderen Gemische ($\Delta pK_a \leq 0,26$) verursachen eine ungleich stärkere kontinuierliche Absorption von vergleichbarer Größe. Dieser Befund entspricht in etwa dem für wäßrige Säurelösungen. Dort wurde für den ΔpK_a -Bereich $\Delta pK_a < 0$ ein Extinktionsplateau beobachtet (Abb.15 und 16). Allerdings bezog sich dieser Befund auf Lösungen, in denen einem Säuremolekül immer mehr als 5 Wassermoleküle zur Verfügung standen und innerhalb der Meßgenauigkeit alle Säuremoleküle dissoziiert vorlagen. Damit konnte das Kontinuum immer auf die gleiche Ursache - nämlich die $H_5O_2^+$ Gruppierungen - zurückgeführt werden.

Im vorliegenden Fall ist die Situation komplizierter. Das Kontinuumsplateau ist offenbar unabhängig davon, ob und inwieweit Protonentransfer erfolgt ist. Wie an der Ausbildung der dafür charakteristischen Banden abgelesen werden kann, sind beispielsweise im Gemisch Methylimidazol und Dichloressigsäure ($\Delta pK_a = -5,42$) die Säureprotonen nahezu vollständig zur Base übergetreten. Daher kann das Extinktionsplateau bei Säure-Base-Gemischen nur dann verstanden werden, wenn die Wasserstoff-Brücken im Gleichgewicht $OH \cdots N \rightleftharpoons O^- \cdots {}^+HN$ als gleichermaßen leicht polarisierbar angesehen werden. Dies unabhängig davon, ob die IR-Banden anzeigen, daß das Gleichgewicht im zeitlichen Mittel zur linken oder rechten Seite hin verschoben ist. Einzige Voraussetzung ist: $\Delta pK_a(OH \cdots N) < 0$.

Eine genauere Klärung wird erst möglich sein, wenn IR-Spektren dieser Gemische mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen vorliegen und dazu an Hand von Bandenänderungen quantitativ bestimmt worden ist, inwieweit der Protonentransfer erfolgt ist.

V.9. $H^+(H_2O)_n$ in wäßrigen Lösungen und in Kristallen

In diesem Kapitel wurde bisher nur über Wasserstoff-Brücken und ihre Polarisierbarkeit gesprochen, weitere Formen der Hydratation des abdissoziierten Protons wurden nicht diskutiert. Für starke Säuren erwies sich die $H_5O_2^+$ Gruppierung von besonderer Bedeutung. Überraschenderweise zeigte sich für das Kontinuum keine nennenswerte Änderung, ob $H_5O_2^+$ von sehr vielen H_2O Molekülen oder nur noch von Anionen umgeben ist (Beispiel H_2SO_4 in V.4). Nach der Kontinuumsbildung wäre demnach in wäßrigen Lösungen starker Säuren einzig die Gruppierung $H_5O_2^+$ ausgezeichnet. Dazu abschließend noch eine Untersuchung von Wasserbanden in IR-Spektren entsprechender Lösungen, denn es ist zu erwarten, daß sich die Wasserbanden für die H_2O Moleküle in $H_5O_2^+$ gegenüber denen in reinen Wasser ändern. Anschließend werden noch einige Befunde für Kristalle angeführt.

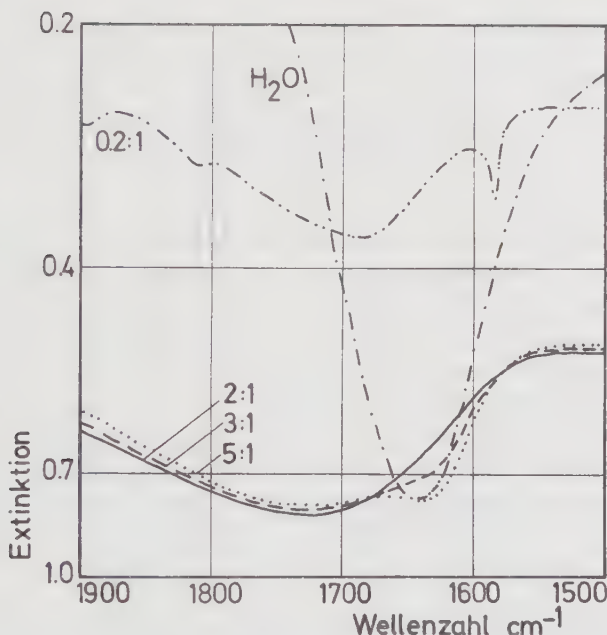


Abb.40: Ausschnitt von IR-Spektren wäßriger Benzolsulfonsäure-Lösungen (Konzentrationsangaben als Mischungsverhältnis Wasser:Säure).

V.9.1. Flüssigkeiten

Der Einfluß der abdissoziierten Protonen auf die Schwingungen des Wassers kann am besten an der Änderung der H_2O -Scherenschwingung beobachtet werden. In Abb.40 ist ein Spektrenausschnitt (von Spektren wäßriger Benzolsulfonsäure-Lösungen) mit dieser Wasserbande bei verschiedenen Molverhältnissen Wasser:Säure wiedergegeben. Die Bande der H_2O -Scherenschwingung ist beim Molverhältnis Wasser:Säure = 0,2 um 1680 cm^{-1} bereits deutlich sichtbar. Ihre integrale Extinktion nimmt bis zum Molverhältnis Wasser:Säure = 2 zu, wobei sich die Bande nach 1720 cm^{-1} hin verschiebt. Bei weiterer Zunahme des Molverhältnisses Wasser:Säure ändert sich die Bandenlage kaum mehr und die

integrale Extinktion nimmt wieder ab. Für reines Wasser wird die Bande bei 1720 cm^{-1} überhaupt nicht mehr beobachtet. Dies kann nur so gedeutet werden, daß es sich um die H_2O -Scherenschwingung derjenigen Wassermoleküle handelt, die unmittelbar von den abdissoziierten Protonen beeinflußt werden.

Das Maximum der integralen Extinktion der Bande um 1720 cm^{-1} beim Molverhältnis Wasser:Säure = 2 fällt mit dem Konzentrationsmaximum von H_5O_2^+ und dem Maximum der kontinuierlichen Absorption zusammen (Abb.28e und h). Damit wird klar, daß diese Bande der Scherenschwingung der Wassermoleküle in H_5O_2^+ zugeordnet werden muß. Diese Aussage wird unterstrichen, wenn man die Änderung der Bande um 1645 cm^{-1} in Abb.40 verfolgt. Sie ist erst zu beobachten, wenn das Molverhältnis Wasser:Säure größer als 2 wird und ist - wie aus Abb.40 klar ersichtlich - der H_2O -Scherenschwingung des reinen Wassers zugeordnet.

Die H_2SO_4 -Spektren in Abb.25 lassen eine noch genauere Untersuchung dieser H_2O -Scherenschwingung zu. Dazu sind in Tab.5 die Bandenlage der H_2O -Scherenschwingungen aus Abb.25 wiedergegeben. Bei der Spektrenauswertung zeigte sich, daß nicht nur zwei sondern sogar drei Banden zu unterscheiden sind. Sie werden in Tab.5 mit B_1 , B_2 und B_3 bezeichnet und zeigen mit dem Molverhältnis Wasser:Säure folgenden Gang:

B_1 (um 1645 cm^{-1}) wird beim Molverhältnis Wasser:Säure > 2 beobachtet, ist der Scherenschwingung des reinen Wassers zuzuordnen und ihre Lage im Spektrum ist weitgehend unabhängig von der Konzentration der Säurelösung.

B_2 (um 1720 cm^{-1}) wird beim Molverhältnis Wasser:Säure > 1 und für nicht zu verdünnte Säurelösungen beobachtet, ist der Scherenschwingung des Wassers in H_5O_2^+ zuzuordnen und ist bzgl. der Lage in den Spektren weitgehend unabhängig von der Säurekonzentration.

B_3 (etwa von 1650 cm^{-1} bis 1720 cm^{-1}) wird beim Molverhältnis

Molverhältnis Wasser:H ₂ SO ₄	B ₁ (cm ⁻¹)	B ₂ (cm ⁻¹)	B ₃ (cm ⁻¹)
49:1	1640	-	-
22:1	1640	-	-
12,7:1	1640	1730	-
8,2:1	1645	1727	-
5,45:1	1645	1730	-
3,63:1	1648	1722	-
2,34:1	-	1723	-
1,36:1	-	1715	-
0,61:1	-	-	1685
0,29:1	-	-	1674
0,15:1	-	-	1655
0	-	-	-

Tab.5: Banden von Spektren wäßriger H₂SO₄-Lösungen im Bereich der H₂O-Scherenschwingung (entnommen (77) *)).

Wasser:Säure < 1 beobachtet, ist der Scherenschwingung des Wassers in H₂OH⁺...⁻A zuzuordnen und verschiebt sich mit Zunahme des Molverhältnisses Wasser:Säure nach größeren Wellenzahlen hin.

Die angeführten Befunde erlauben folgende allgemeine Feststellung: "Die Bildung von H₂OH⁺... OH₂ und H₂OH⁺...⁻A wird sowohl durch eine kontinuierliche Absorption als auch durch Änderung der H₂O-Scherenschwingung angezeigt". Hinweise darauf, daß auch höhere Hydratationsgrade ausgezeichnet sind, liefert die IR-Spektroskopie für die untersuchten Systeme nicht.

*) Die Wellenzahlenangaben von Stopperka (77) wurden korrigiert, denn seine Spektren waren offensichtlich bzgl. der Wellenzahlen verschoben. Nach allen bisherigen Spektrenanalysen (Tab.1 in Kap.III) und nach eigenen Befunden wird die Scherenschwingung B₁ des reinen Wassers im Wellenzahlenbereich 1640 - 1650 cm⁻¹ beobachtet (Stopperka zufolge bei 1660 cm⁻¹).

V.9.2. Kristalle

Anders als für Flüssigkeiten ist in Kristallen das Säureproton weitgehend lokalisiert. Eine Reihe von Autoren haben Kristalle - bestehend aus starken Säuren und Wasser - in der Zusammensetzung $HA + H_2O$, $HA + 2H_2O$, $HA + 3H_2O$ und $HA + 4H_2O$ untersucht, um Aufschluß über die Existenz von H_3O^+ , $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ und $H_9O_4^+$ zu bekommen. Meßmethoden waren IR-Spektroskopie, Neutronen- und Röntgenbeugung. Beispiele für untersuchte Systeme sind:

- 1) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat (97) (Nachweis von H_3O^+).
- 2) $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (98), $HCl \cdot 2H_2O$ (99) und $HClO_4 \cdot 2H_2O$ (100) (Nachweis von $H_5O_2^+$).
- 3) $HClO_4 \cdot 3H_2O$ (101) und 2,5-Dibrombenzolsulfonsäure $\cdot 3H_2O$ (102) (Nachweis von $H_7O_3^+$).
- 4) $HBr \cdot 4H_2O$ (103) (Nachweis von $H_9O_4^+$ und $H_7O_3^+$ in Form von $2HBr + 8H_2O = (H_9O_4)^+ (H_7O_3)^+ + 2Br^- \cdot H_2O$).

Die Untersuchungen der angeführten Beispiele erfolgten mit Hilfe von Beugungsmethoden. Es wurde darin versucht, den Aufbau der Einheitszelle zu beschreiben. Einen wesentlichen Baustein in dieser Zelle bildet stets H_3O^+ , das mit seiner Umgebung dreifach über Wasserstoff-Brücken verbunden ist (zum Anion bzw. zum O-Atom des benachbarten Wassermoleküls). Je nach Umgebung ist H_3O^+ gegenüber dem isolierten Modell mehr oder weniger stark deformiert oder anders, die H-Kerne in den $(OH \cdots O)^+$ bzw. $(A^- \cdots H^+O)$ Brücken haben von System zu System einen anderen Abstand zum O-Atom oder zum Anion. Das heißt, in Abhängigkeit vom Kristallfeld sind die $(OH \cdots O)^+$ Brücken mehr oder weniger stark polarisiert.

Die von Kristalltyp zu Kristalltyp sich unterscheidenden Feldstärken zeigen den Zusammenhang zu den Flüssigkeiten auf. Alle Einzelfälle, die für Kristalle hydratisierter Säuren beobachtet werden, sind in Lösungen gleichzeitig realisiert. Daraus resultiert das Kontinuum an Übergängen, die eine kontinuierliche Absorption in den IR-Spektren der entsprechenden Lösungen zur Folge haben.

Was die IR-Spektren der Kristalle betrifft, so können die Banden nicht generell eindeutig H_3O^+ zugeordnet werden, da nach dem Vorangegangenen von Substanz zu Substanz alle Fälle zwischen $H_3O^+ \cdot H_2O$ und $H^+ \cdot 2H_2O$ realisiert sind (105)-(108). Für einzelne Fälle werden die in Tab.6 angegebenen Zuordnungen diskutiert.

$\nu_s(\text{OH})$	$\nu_a(\text{OH})$	δ_a	δ_s	Literatur
3380-3150	2650-2468	1705-1670	1150-1050	(106)
3020	3800-2400	1600	---	(107)
3500-2500		1665	1125	(108)

Tab.6: Zuordnung der H_3O^+ Banden (cm^{-1}).

V.10. Kontinuumsbildende Wasserstoff-Brücken in wäßrigen Säurelösungen

In Tab.7 sind noch einmal alle Wasserstoff-Brücken zusammengefaßt, die bei den Untersuchungen in diesem Kapitel neben H_5O_2^+ als Ursache für ein IR-Kontinuum ermittelt wurden.

Grenzstrukturen der leicht polarisierbaren Wasserstoff-Brücken				ΔpK_a
G1.1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{HOSOH} \cdots \text{O}^{\text{H}}_{\text{H}} \\ \text{O} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{HOSO}^- \cdots {}^+\text{HO}^{\text{H}}_{\text{H}} \\ \text{O} \end{array}$			$\pm 1,2$
G1.7	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{R-SOH} \cdots \text{O}^{\text{H}}_{\text{H}} \\ \text{O} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{R-SO}^- \cdots {}^+\text{HO}^{\text{H}}_{\text{H}} \\ \text{O} \end{array}$			
		R = Benzol		$\pm 2,5$
		R = Toluol		$\pm 2,7$
G1.10	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{OPOH} \cdots \text{O}^{\text{H}}_{\text{H}} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{OPO}^- \cdots {}^+\text{HO}^{\text{H}}_{\text{H}} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$			$\pm 3,9$
G1.11	$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ \text{O} & \text{O} \\ \text{OPOH} \cdots & \text{OPOH} \\ \text{O} & \text{O} \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ \text{O} & \text{O} \\ \text{OPO}^- \cdots & {}^+\text{HOPOH} \\ \text{O} & \text{O} \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$			

Tab.7: Leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken in wäßrigen Säurelösungen.

VI. IR-Kontinuum, Aktivitätskoeffizienten und Leitfähigkeiten wäßriger HCl-Lösungen mit Zusatz von Neutralsalzen

In diesem Kapitel werden IR-Spektren wäßriger HCl-Lösungen mit einem Zusatz von Neutralsalzen untersucht. Dadurch wird es möglich, den Einfluß von elektrischen Feldern (hervorgerufen durch die Neutralsalzionen) auf die leicht polarisierbaren $(\text{OH}\cdots\text{O})^+$ Brücken über die Kontinuumsänderung zu ermitteln. Die Ergebnisse werden den Befunden elektrochemischer Messungen an vergleichbaren Systemen gegenübergestellt.

VI.1. Aktivitätskoeffizienten und Leitfähigkeiten

VI.1.1. Aktivitätskoeffizienten

Bei Untersuchungen wäßriger Lösungen zweier einfacher Elektrolyte mit gemeinsamen Anion, deren Gesamtkonzentration konstant gehalten wird ($c = c_2 + c_3$), hat Harned folgende Beziehung für die mittleren Aktivitätskoeffizienten gefunden (109):

$$\log f_{\pm 2} = \log f_{\pm(0)2} + \alpha_2 c_2 = \log f_{\pm 2}(0) - \alpha_2 c_3 \quad (\text{Gl.1}),$$

$$\log f_{\pm 3} = \log f_{\pm(0)3} + \alpha_3 c_3 = \log f_{\pm 3}(0) - \alpha_3 c_2 \quad (\text{Gl.2}).$$

Dabei gilt:

$$f_{\pm(0)2} \text{ (bzw. } f_{\pm(0)3}) = \lim_{c_2 \rightarrow 0} f_{\pm 2} \text{ (bzw. } f_{\pm 3}),$$

$$f_{\pm 2}(0) \text{ (bzw. } f_{\pm 3}(0)) = \lim_{c_3 \rightarrow 0} f_{\pm 2} \text{ (bzw. } f_{\pm 3}).$$

Die Koeffizienten α_2 und α_3 hängen für gegebene Temperatur nur von der Gesamtkonzentration c ab. Diese sog. Harned'sche Regel hat sich in einigen Fällen bis zu relativ hohen Konzentrationen bestätigt, sie stellt jedoch kein allgemeines Gesetz dar. In einigen Gemischen muß Gl.1 und Gl.2 noch ein quadratisches Glied angefügt werden, um die Messungen wiedergeben zu können (110)-(112).

Ein Spezialfall ternärer Systeme sind wäßrige Säurelösungen, in denen ein Salz gelöst ist. Schon seit längerem ist bekannt, daß der pH-Wert von Säuren durch Salzzusatz erheblich verschoben werden kann (113). Schwabe et al. haben dazu systematische Untersuchungen durchgeführt, die in den Veröffentlichungen (15) und (16) zusammengefaßt sind. Es handelt sich dabei um ternäre Systeme (Wasser + Säure + Neutralsalz), bei denen einem Elektrolyten mit kleiner, konstanter Konzentration ($c_{\text{Säure}} = \text{konstant} < c_{\text{Salz}}$) wachsende Mengen eines zweiten Elektrolyten (c_{Salz}) zugesetzt wurden. Zum einen wurde der konventionelle pH-Wert durch Ketten mit Überführung und zum anderen der pwH-Wert durch Ketten ohne Überführung bestimmt. Das Ergebnis war für viele Gemische gleich:

Bei Zusatz von Salzen zu wäßrigen Säurelösungen konstanter Konzentration fällt der pH-Wert linear mit der Salzkonzentration, also steigt $\log f_{\pm}$ linear mit der Salzkonzentration an:

$$\text{pH} = \text{pH}_0 - B \cdot c_{\text{Salz}} \quad (\text{Gl.3}),$$

$\text{pH}_0 = \text{pH-Wert ohne Salzzusatz.}$

Unabhängig von der Art und der Konzentration der Säure hat B den gleichen Wert. Auch der pwH-Wert zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Molalität des zugesetzten Salzes. Zumeist wurde festgestellt, daß konventioneller pH-Wert und pwH-Wert von etwa $c_{\text{Salz}} = 0,5 \text{ Mol/kg}$ an parallel verlaufen. Dies unabhängig davon, ob das zugesetzte Salz das gleiche Anion wie die Säure hat oder nicht. Für den Fall, daß $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ gesetzt werden kann, bedeutet das:

$$\text{pH} - \text{pwH} = \log f_{\text{A}^-}.$$

Danach ist der Aktivitätskoeffizient des Anions über diesen Konzentrationsbereich konstant, während f_{H^+} in einigen Fällen um mehr als 2 Größenordnungen zunimmt. Diese Beziehung wurde für sehr viele Salze in HCl und HBr gefunden. Das heißt, die "Azidität" einer Säure kann sehr stark durch

Zusatz von Neutralsalzen erhöht werden. Dabei hängt die Steigung B (Gl.3) der Geraden in erster Linie vom Radius des Kations des zugesetzten Salzes ab. B nimmt mit abnehmendem Radius (Goldschmidt'scher Radius) zu. B kann für sehr große Radien aber auch positiv werden. In Tab.8 sind einige pH-Änderungen bei Salzzusatz für HCl wiedergegeben.

Kation	Goldschmidt'scher Radius (Å)		$\Delta \text{pH} / \Delta c_{\text{Salz}}$ (15)
	(114)	(115)	
Li^+	0,78	0,60	0,24
Na^+	0,98	0,95	0,15
K^+		1,33	0,10
Mg^{++}	0,78	0,65	0,48
Ba^{++}	1,34	1,35	0,36
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$		2,2	-0,10

Tab.8: Änderung des pH-Werts von HCl bei Zusatz von Neutralsalzen (Anion = Cl^-).

Schwabe konnte diese und eine Reihe weiterer Meßergebnisse - wie er sagt - nicht mehr auf die herkömmliche Weise erklären. Damit meint er den Standpunkt, der als Ursache für den Anstieg der Aktivitätskoeffizienten bei Konzentrationszunahme allein den Verbrauch von Wasser für die Hydratation ansieht. Schwabe vermutete daher, daß die H^+ Ionen wegen ihrer sehr festen und stark polarisierten Hydrathülle eine besondere Rolle spielen. Wegen der Protonenfluktuation nahm er an, daß sich in einer Lösung mit freien Wasserstoffionen ein quasihomogenes Feld ausbildet. Dadurch erhalten die Kationen eine positive Überschußenthalpie und damit einen Aktivitätskoeffizienten, der größer als 1 ist und mit der Konzentration anwächst. Auf der Grundlage dieser Annahme wurde eine Beziehung abgeleitet, die empirische, den Hydratationszahlen der Ionen des Salzes etwa entsprechende Größen h_+ und h_- enthält und in guter Übereinstimmung mit den pH-Wert-Messungen steht (15):

$$\ln f_{\text{H}^+} = \frac{2,389 \cdot e_0^2 \cdot N_L \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_s \cdot n_e}{1000 \cdot DK \cdot RT} \left[\frac{h_+}{r_+} - \frac{h_-}{r_-} \right] \quad (\text{Gl.4}),$$

$$\text{pH} = \text{pH}_0 - 0,0555 \cdot m_s \cdot n_e \cdot \left[\frac{h_+}{r_+} - \frac{h_-}{r_-} \right] \quad (\text{Gl.5}).$$

Dabei bedeuten: e_0 = Elementarladung, N_L = Loschmidt'sche Zahl, m_s = Konzentration des Salzes, n_e = elektrochemische Wertigkeit des Salzes, DK = Dielektrizitätskonstante, R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur, r_+ bzw r_- = Goldschmidt'scher Radius des Kations bzw. des Anions + Radius des Wassers (1,38 Å), h_+ und h_- sind mit den Hydratationszahlen korrelierende Zahlen.

Die Abnahme des pH-Wertes bzw. Zunahme der Protonenaktivität von verdünnten Säurelösungen bei Neutralsalzzusatz wird auch durch einen indirekten Versuch bestätigt. Trautmann und Ambard haben die Saccharosehydrolyse in Abhängigkeit von Alkalichloridzusätzen untersucht (116). Wie für die Abnahme des pH-Wertes wurde hier in der Reihenfolge KCl - NaCl - LiCl eine Zunahme der katalytischen Aktivität beobachtet.

Befunde zu der Änderung der Aktivitätskoeffizienten

Nach den Befunden von Schwabe (dazu auch Gl.4 und Gl.5) sind insbesondere zwei Fälle zu unterscheiden, nämlich r_+ kleiner bzw. größer als r_- . Näherungsweise gilt dafür:

$r_+ > r_-$: pH-Änderung ist kleiner als 0 bzw. f_{H^+} ist größer als 1, das heißt, die freie Überschußenthalpie von H^+ ist positiv.

$r_+ < r_-$: pH-Änderung ist größer als 0 bzw. f_{H^+} ist kleiner als 1, das heißt, die freie Überschußenthalpie von H^+ ist negativ.

VI.1.2. Spezifische Leitfähigkeit

Neben den pH-Werten sind an vergleichbaren Systemen auch die spezifischen Leitfähigkeiten (κ) bestimmt worden (117)-(119) und (15). κ wurde für wäßrige Säure- und Salzlösungen getrennt und für Säuren konstanter Konzentration mit zunehmender Salzkonzentration bestimmt. Dabei zeigte sich ein sehr erheblicher Unterschied von $\kappa_{\text{Säure}} + \kappa_{\text{Salz}}$

gegenüber κ (Säure + Salz), das heißt, die spezifische Leitfähigkeiten addieren sich nicht einfach. κ für die ternären Gemische zeigte sich wie bei den pH-Wert-Messungen sehr stark von dem Salz abhängig, das der Säure zugesetzt wurde (16).

Befunde zu der Änderung der Leitfähigkeit

Die Meßergebnisse können etwa wie folgt zusammengefaßt werden (16):

$r_+ > r_-$: Die spez. Leitfähigkeit nimmt bis zu einem Grenzwert zu.

$r_+ < r_-$: Die spez. Leitfähigkeit nimmt ab.

VI.2. Wasserbanden und IR-Kontinuum

VI.2.1. Wasserbanden

In Abb.41 sind die HCl-Spektren mit Zusatz von LiCl wiedergegeben. Neben einer Untergrundsänderung ist eine Verschiebung der Wasserbanden zu beobachten. Die $\nu(\text{OH})$ Bande verschiebt sich nach höheren und die Torsionsschwingung ν_β nach niedrigeren Wellenzahlen hin. Dies wird bereits beobachtet, wenn LiCl reinem Wasser zugesetzt wird. Daraus ist zu entnehmen, daß die Wassermoleküle in einer wäßrigen Neutralsalzlösung weniger stark über Wasserstoff-Brücken verknüpft sind als in reinem Wasser. Auch der Einfluß auf die H_5O_2^+ Brücken wird sichtbar. Für 5 molare Salzsäure (Abb.41c) steigt die Torsionsbande ν_β (und auch die Bande der Kombinationsschwingung $\delta + \nu_\beta$) mit Zusatz von LiCl an. Bei der reinen Säurelösung war ν_β gegenüber reinem Wasser mit Zunahme der H_5O_2^+ Gruppierungen zurückgegangen. Ein Anstieg bei gleicher Anzahl der H_5O_2^+ Gruppierungen steht in engem Zusammenhang mit der Abnahme der Kontinuumsabsorption bei Zugabe von Neutralsalz, die im folgenden diskutiert wird.

VI.2.2. Kontinuumsänderung - Befunde

1) In Abb.42a ist die Änderung des Kontinuums mit Zugabe

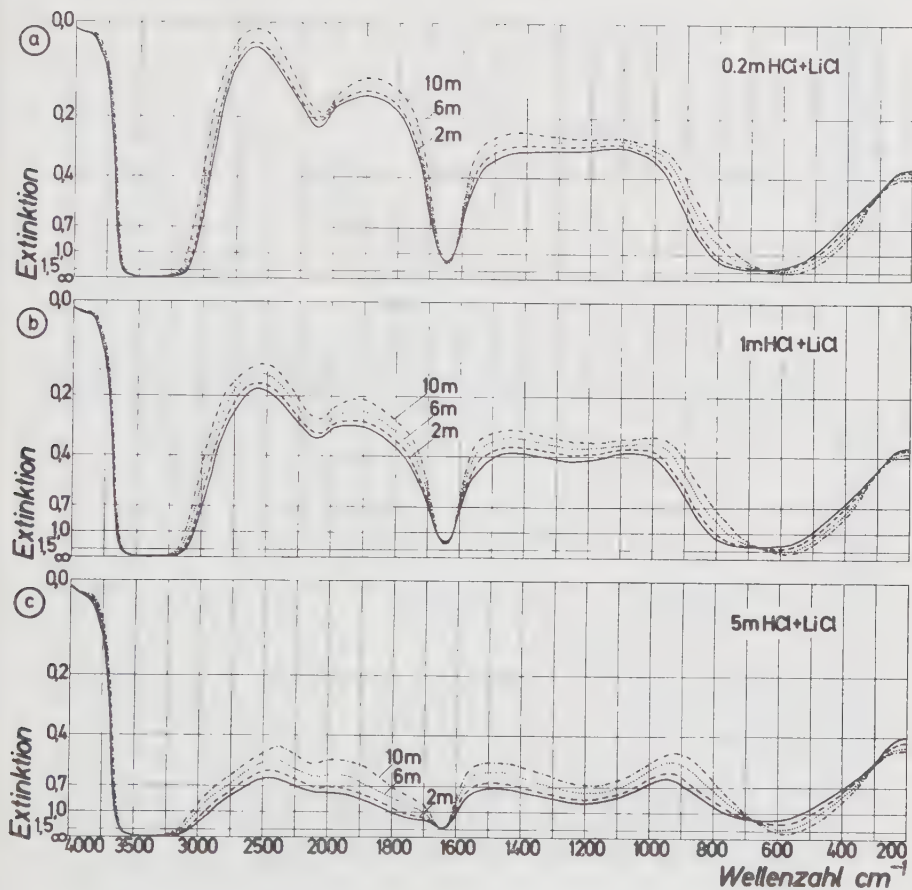


Abb.41: IR-Spektren 0,2, 1 und 5 molarer wäßriger HCl-Lösungen bei unterschiedlichem Zusatz von LiCl (Konzentrationsangabe in Mol/l).

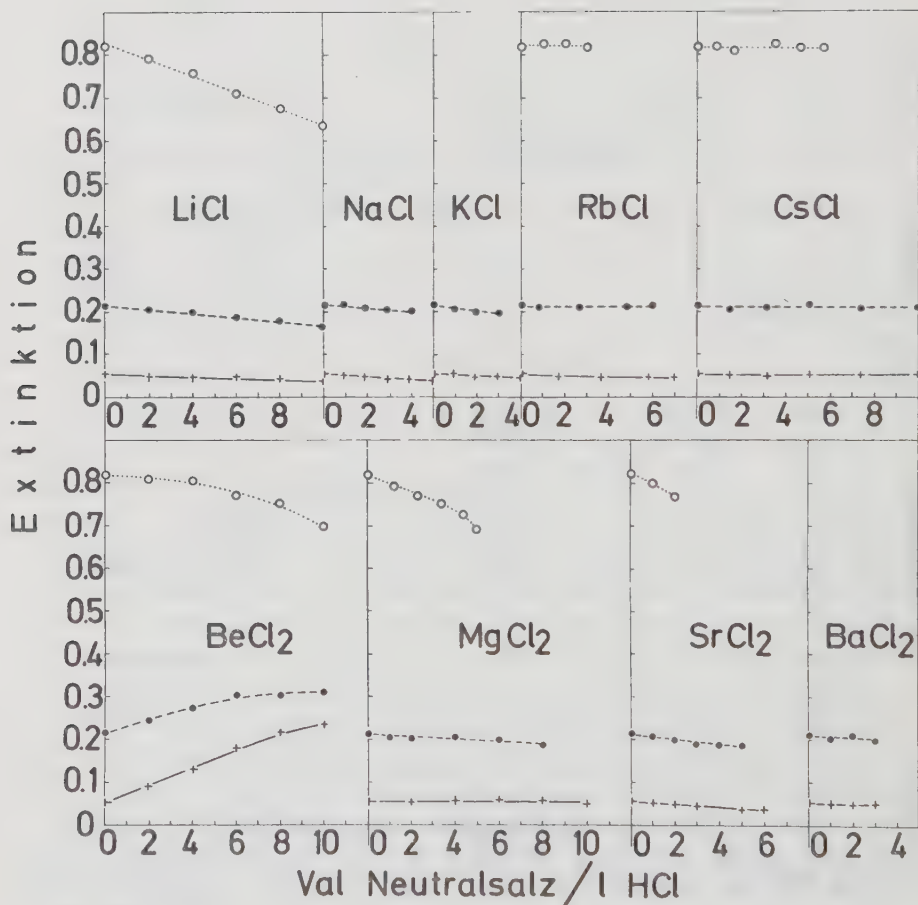


Abb.42: Untergrundextinktion um 1900 cm^{-1} von IR-Spektren wäßriger HCl-Lösungen (+—+ 0,2 molar; ······ 1 molar; o······ 5 molar) bei unterschiedlichem Zusatz von Alkali- bzw. Erdalkalichloriden (Konzentrationsangaben in Val/l) (die Extinktionswerte wurden - wie in II.2.2. beschrieben - korrigiert).

von LiCl wiedergegeben. Wie daraus ersichtlich nimmt der Spektrenuntergrund bei einer bestimmten Säurekonzentration proportional mit dem LiCl-Zusatz ab.

2) Abb.42 ist außerdem folgende Abhängigkeit zu entnehmen: Die Extinktionsänderung/Mol LiCl ist für 1 molare 5 mal größer als für 0,2 molare und für 5 molare HCl wiederum 5 mal größer als für 1 molare. Das Kontinuum ändert sich also weitgehend linear mit der Zugabe von HCl bei gleichbleibender LiCl-Konzentration.

3) In Abb.43 sind IR-Spektren 1 molarer HCl-Lösungen mit Zusatz verschiedener Alkalichloride wiedergegeben. Wenn möglich wurden die Salzlösungen bis zu einer Konzentration von 10 Mol/l angesetzt, sonst bis zur Löslichkeitsgrenze. Die Kontinuumsänderung mit der Salzkonzentration ist wiederum in Abb.42b bis e dargestellt. Wie daraus ersichtlich, nimmt das Kontinuum bei Zusatz von LiCl am stärksten ab, und die Kontinuumsänderung wird in der Reihenfolge NaCl, KCl und RbCl immer geringer. Für CsCl wird überhaupt keine Abnahme des Kontinuums mehr beobachtet.

4) In Abb.44 sind IR-Spektren 1 molarer HCl mit Zusatz verschiedener Erdalkalichloride wiedergegeben. Die Änderung der Extinktionswerte des Kontinuums mit dem Salzzusatz ist in Abb.42f bis i dargestellt. Ein Vergleich der Kontinuumsänderung, die durch die Erdalkalitionen Mg^{++} , Sr^{++} und Ba^{++} hervorgerufen wird, mit der Änderung durch die Alkaliionen entsprechender Elektronenschalenzahl (Na^+ , Rb^+ und Cs^+) zeigt, daß bei Zusatz von Alkalichloriden ein stärkerer Kontinuumsrückgang zu beobachten ist als für die Erdalkalichloride.

Die Spektren mit $BeCl_2$ müssen von der weiteren Diskussion ausgeschlossen werden, da $BeCl_2$ bekanntlich Wasser sehr stark hydrolysiert (65). Es bilden sich neue Banden Abb.44a, deren Ausläufer sich gerade im Wellenzahlenbereich von 1900 cm^{-1} dem Spektrum überlagern.

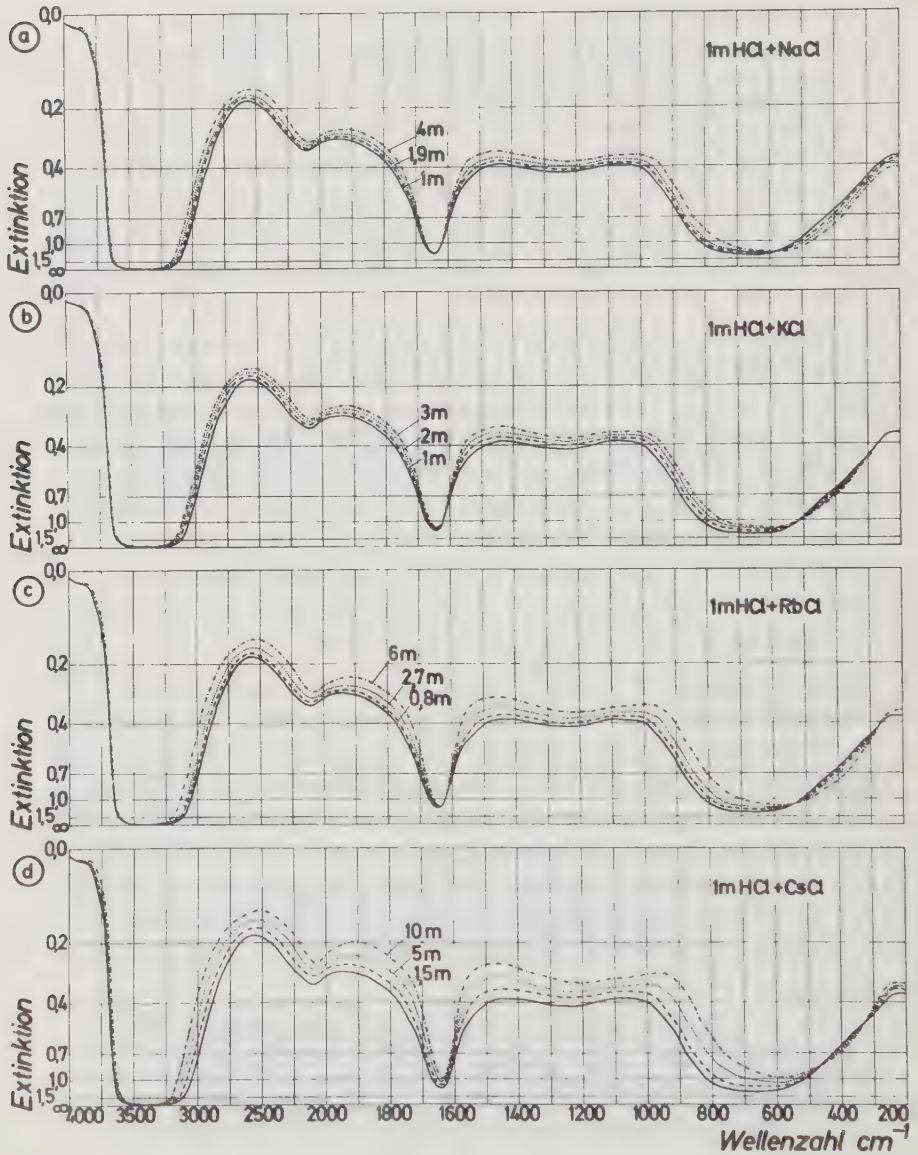


Abb.43: IR-Spektren 1 molarer wäßriger HCl-Lösungen mit unterschiedlichem Zusatz von Alkalichloriden (Konzentrationsangaben in Mol/l).

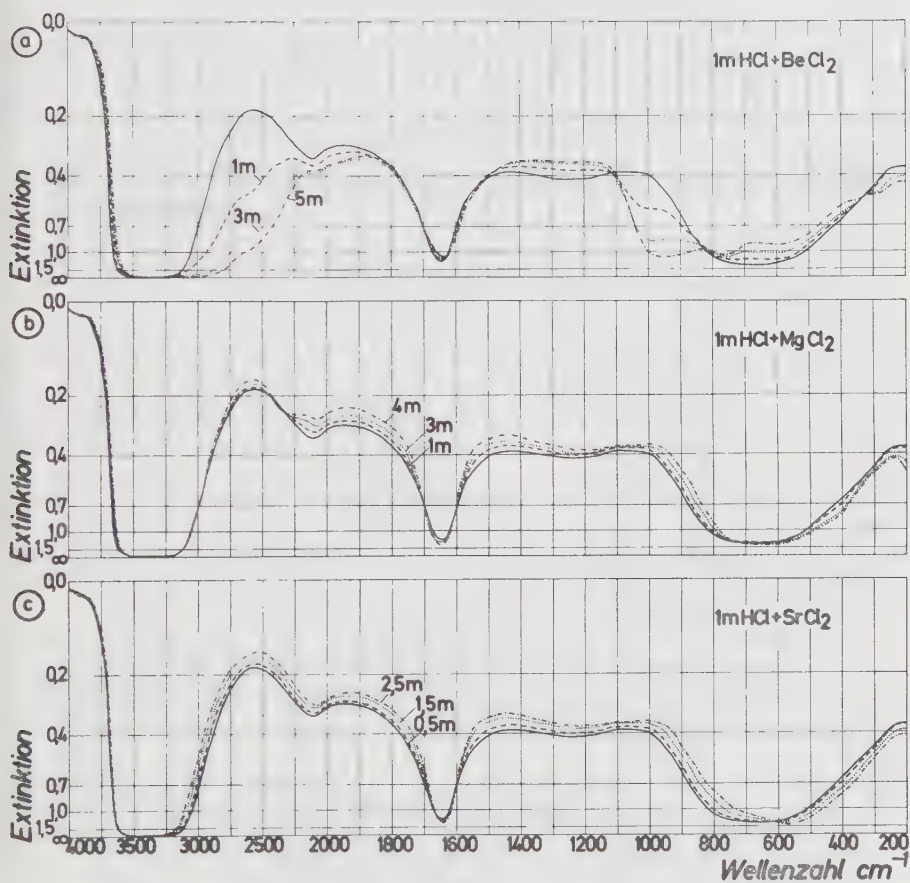


Abb.44: IR-Spektren 1 molarer wäßriger HCl-Lösungen mit unterschiedlichem Zusatz von Erdalkalichloriden (Konzentrationsangaben in Mol/l).

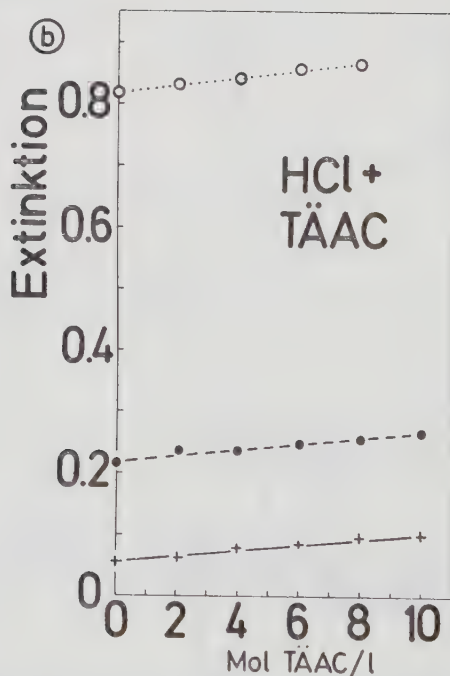
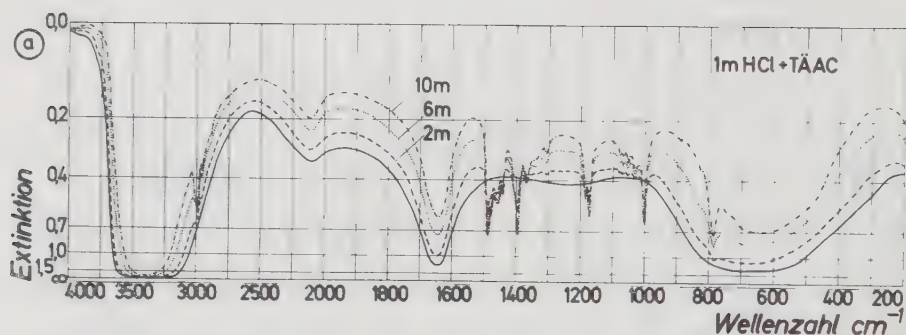


Abb.45: a) IR-Spektren 1 molarer HCl-Lösungen mit unterschiedlichem Zusatz von Tetraäthylammoniumchlorid (Konzentrationsangaben in Mol/l).
 b) Untergrundextinktion um 1900 cm^{-1} von IR-Spektren wässriger HCl-Lösungen (+—+ 0,2 molar; 1 molar; o.....o 5 molar) mit unterschiedlichem Zusatz von TAAc (die Extinktionswerte wurden - wie in II.2.2. beschrieben - korrigiert).

5) In Abb.45 sind die Spektren von 1 molarer HCl mit Zusatz von Tetraäthylammoniumchlorid (TÄAC) wiedergegeben. In Abb.45b ist die daraus berechnete Kontinuumsänderung mit der TÄAC-Konzentration dargestellt. Im Gegensatz zu den Befunden bei den anderen Kationen wird hier ein Kontinuumsanstieg registriert.

VI.2.3. Deutung der Kontinuumsänderung

Der 3. Befund zeigt, daß die Kontinuumsänderung durch die Kationen bewirkt wird, denn das Anion wird in den Versuchsreihen nicht geändert. Die Kationen wiederum unterscheiden sich durch Wertigkeit und Radius. Damit kann die unterschiedliche Kontinuumsänderung nur mit dem unterschiedlichen Feldeinfluß der Kationen auf H_5O_2^+ erklärt werden. Dieser ist naturgemäß für kleinere Kationen größer, da sich die kleineren Kationen den leicht polarisierbaren Brücken mehr nähern können.

In Abb.46a ist die Situation für Li^+ skizziert. Li^+ wird sich einem der beiden O-Atome von H_5O_2^+ bevorzugt nähern, damit vergrößert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von H^+ am gegenüberliegenden O-Atom. Diese verstärkte Lokalisierung bzw. Polarisation des Protons bedeutet eine Abnahme der Polarisierbarkeit der Wasserstoff-Brücken. Nach Kap.III ist damit eine Abnahme des Kontinuums verbunden. Dies entspricht dem 1. Befund, der damit gedeutet ist.

Das experimentelle Ergebnis stimmt sehr gut mit dem Resultat von Berechnungen überein. In Abb.47 sind von Hayd berechnete Kontinua (SCF-Methode)(47) in Abhängigkeit von einem äußeren Feld auf die leicht polarisierbaren $(\text{OH}\cdots\text{O})^+$ Brücken dargestellt. Wie daraus ersichtlich, nimmt die Intensität des Kontinuums mit der Zunahme des Feldes ab.

Ein größeres Kation (z.B. K^+ ; $r_{\text{K}^+} = 1,33 \text{ \AA}$ (Abb.46b)) kann sich der leicht polarisierbaren Wasserstoff-Brücke nicht mehr so weit nähern und damit ist das Proton in $(\text{OH}\cdots\text{O})^+$ nicht mehr so stark wie bei Li^+ lokalisiert.

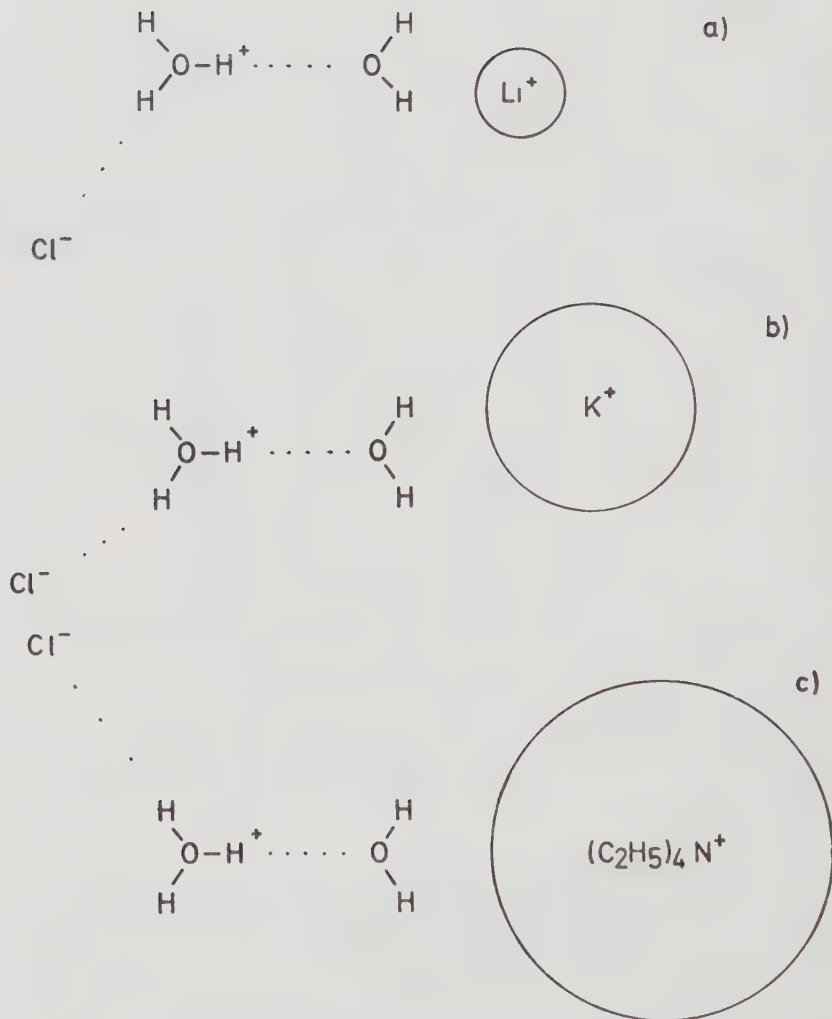


Abb.46: Schematische Darstellung von Kationen in unmittelbarer Nachbarschaft leicht polarisierbarer $(\text{OH}\cdots\text{O})^+$ Brücken (die Relation Kationenradius zur Brückenlänge ist naturgetreu wiedergegeben).

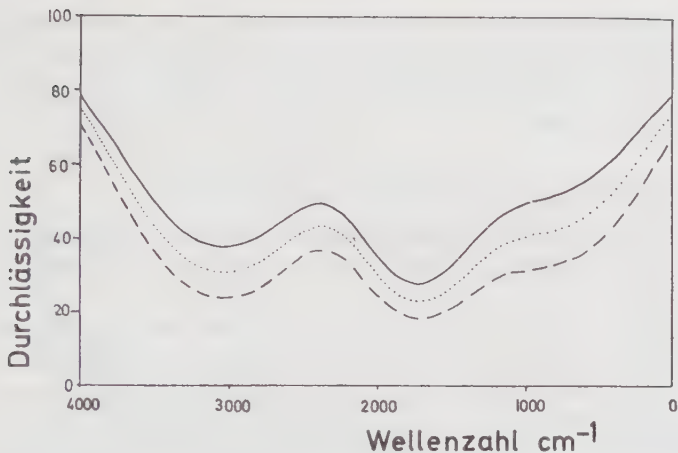


Abb. 47: Berechnete IR-Spektren der OH und O-O Streckschwingung der Wasserstoff-Brücken in H_5O_2^+ (Übergangsmomente wurden (8) entnommen) (47). Konzentration: 10 n, Schichtdicke: 10 μ , Temperatur: 290 °K; Feldstärke: --- 2,5 · 10⁶ V/cm, 5 · 10⁶ V/cm, ——— 7,5 · 10⁶ V/cm.

Das heißt, die Polarisierbarkeit wird weniger stark geändert und damit sollte auch die Kontinuumsänderung geringer sein, ein Effekt, der dem 3. Befund entspricht.

Mit der gegebenen Deutung wird auch der 4. Befund unmittelbar verständlich. Erdalkalitionen sind nicht nur zweifach geladen, sondern haben darüber hinaus auch einen kleineren Radius als die Alkalitionen der gleichen Periode, sie bewirken daher eine verstärkte Abnahme der Polarisierbarkeit der Wasserstoff-Brücken in H_5O_2^+ . Das erklärt den verstärkten Kontinuumsrückgang, der bei Zusatz von 2 wertigen Salzen gegenüber den vergleichbaren einwertigen Salzen zu beobachten ist.

Bisher wurde erst der Fall $r_{\text{Kation}} < r_{\text{Anion}}$ diskutiert. Für die TÄAC-Lösungen kehrt sich das Verhältnis der Radien um ($r_{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+} = 2,2 \text{ \AA}$; $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$). Wie es die Abb. 46c andeutet, wird sich der Einfluß der Kationen auf H_5O_2^+ kaum mehr als unsymmetrische Feldüberlagerung bemerkbar machen. Es muß im Gegenteil angenommen werden, daß sie

gegenüber dem polaren Medium, das sie verdrängt haben, die H_5O_2^+ Gruppierungen weniger stark polarisieren. Damit wäre eine Erklärung für den Kontinuumsanstieg entsprechend dem 5. Befund gegeben.

VI.3. Deutung der elektrochemischen Befunde

Wie sind nun nach der Deutung der Befunde von IR-Spektren die elektrochemischen Meßergebnisse zu verstehen?

pH-Änderung: Im Fall $r_{\text{Kation}} < r_{\text{Anion}}$ wird das Proton in $(\text{OH}\cdots\text{O})^+$ verstärkt lokalisiert, damit ist ein Rückgang der Entropie verbunden. Diese Protonenlokalisierung in der Hydratstruktur muß als wesentliche Ursache für den Rückgang des pH-Wertes von Säurelösungen bzw. für die Erhöhung der Protonenaktivität bei Zusatz von Neutralsalzen angesehen werden. Ein weiterer Grund für den Anstieg der Aktivität dürften natürlich auch Veränderungen in der Hydratstruktur sein, die das Salz bewirkt.

Bei Zusatz von TÄAC zu Säuren werden die Protonen in $(\text{OH}\cdots\text{O})^+$ weniger stark polarisiert als durch das polare Medium. Dies erklärt den Anstieg des pH-Wertes von Säurelösungen bei einem Zusatz von quaternären Ammoniumsalzen bzw. für Salze mit $r_{\text{Kation}} > r_{\text{Anion}}$.

Leitfähigkeitsänderung: Während die Änderung von f_{H^+} von Schwabe mit dem Hinweis auf die Sonderstellung von H^+ gedeutet wurde, fehlt eine Erklärung für die geänderte Leitfähigkeit für ternäre Systeme gegenüber den binären Gemischen. Einer der Befunde für Kationen mit kleinen Radien ($r_{\text{Kation}} < r_{\text{Anion}}$) wurde für ein ganze Reihe von Neutralsalzen bestätigt:

$$\begin{aligned} (\kappa_{\text{Salz}} + \kappa_{\text{Säure}}) - \kappa_{(\text{Salz} + \text{Säure})} &= a^2 \sqrt{c_{\text{Salz}}^2} , \\ \kappa_{(\text{Salz} + \text{Säure})} - \kappa_{\text{Säure}} &> 0 \quad (16). \end{aligned}$$

Danach steigt zwar κ bei Salzzugabe gegenüber κ für die reine Säure an, dies aber in einem geringeren Maße als die

Summe $\kappa_{\text{Salz}} + \kappa_{\text{Säure}}$. Eine Erklärung dafür ergibt sich unmittelbar aus den bisherigen Deutungen. Durch das Kation wird H^+ stärker lokalisiert und verliert dadurch einen Teil seiner anomalen Leitfähigkeit.

Ein weiterer Grund für die relative Abnahme von κ dürften natürlich auch Veränderungen in der Hydratstruktur sein, die das Salz bewirkt. Diese beiden Ursachen - die stärkere Polarisierung der Wasserstoff-Brücken und die Veränderungen in der Solvatstruktur - sind natürlich nicht von einander unabhängig.

Für die quaternären Ammoniumsalze ($r_{\text{Kation}} < r_{\text{Anion}}$) in wäßrigen Säurelösungen fand Schwabe folgenden Zusammenhang:

$$\kappa_{(\text{Salz} + \text{Säure})} - \kappa_{\text{Säure}} < 0 \quad (16)$$

Die Leitfähigkeit von Säuren nimmt also bei Zusatz dieser Salze ab. Dieser Befund deutet daraufhin, daß bei Kationen dieser Größe die Veränderung der Hydratstruktur die wesentliche Ursache für die Abnahme der Leitfähigkeit darstellt.

VII. Temperaturabhängigkeit des IR-Kontinuums

Während im letzten Kapitel untersucht wurde, welchen Einfluß äußere Felder auf leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken haben und welche Kontinuumsänderung das zur Folge hat, wird im folgenden das IR-Kontinuum in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet. Die Spektren wurden jeweils bei Temperaturen von 20°C bis 90°C aufgenommen.

VII.1. Salzsäure

1 molare HCl: Für 1 molare HCl war meßbar keine Änderung des Kontinuums mit der Temperatur festzustellen.

5 molare HCl: Für 5 molare HCl deutete sich ein Rückgang des IR-Kontinuums mit steigender Temperatur an. Er liegt aber noch nahezu innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit.

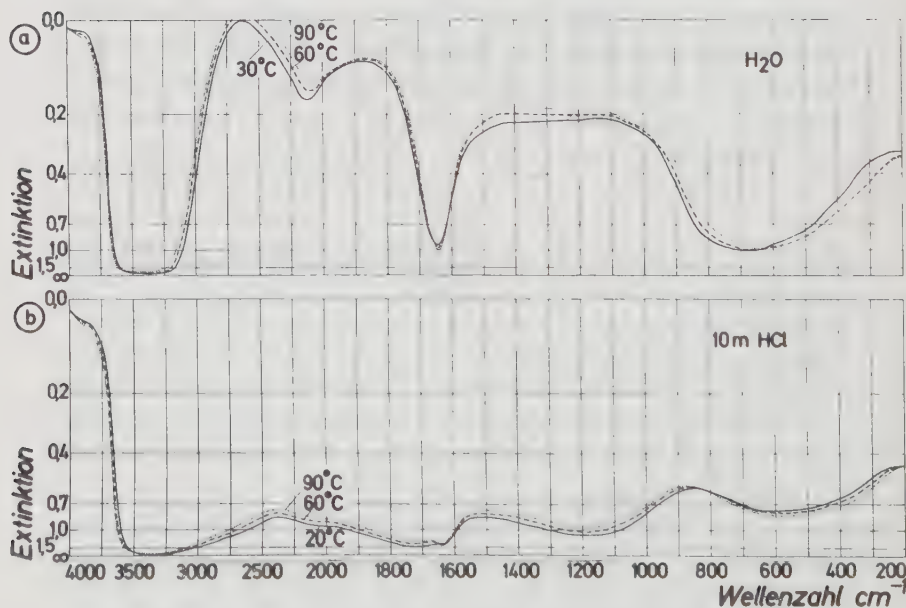


Abb.48: a) IR-Spektren von Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen,
b) IR-Spektren 10 molarer HCl-Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen.

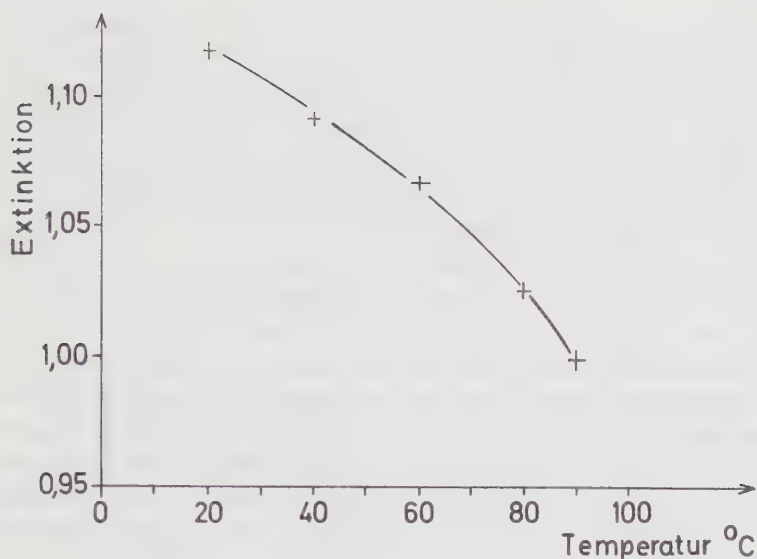


Abb.49: Kontinuumsextinktion um 1900 cm^{-1} aus Spektren 10 molarer HCl bei unterschiedlichen Temperaturen.

10 molare HCl: In Abb.48b sind IR-Spektren 10 molarer HCl bei 20°C , 60°C und 90°C dargestellt. Daraus ergeben sich folgende Befunde:

Abb.49 zeigt die Änderung der Kontinuumsextinktion bei 1900 cm^{-1} mit der Temperatur. Gegenüber den verdünnten Lösungen zeigt sich ein deutlicher Rückgang des Kontinuums mit zunehmender Temperatur. Die Änderung erfolgt offenbar mehr als nur linear.

Neben der Kontinuumsabnahme ist auch eine Änderung zweier Banden zu beobachten. Wie aus Abb.48b klar erkennbar, nimmt die Torsionsschwingung (um 600 cm^{-1}) mit steigender Temperatur zu, während die H_2O -Scherenschwingung in H_5O_2^+ (um 1720 cm^{-1}) abnimmt. Dies sind beides Effekte, die für 1 und 5 molare HCl-Lösungen noch nicht zu beobachten waren.

Deutung

1) Es hat sich gezeigt, daß für nicht allzu konzentrierte HCl-Lösungen das IR-Kontinuum temperaturunabhängig ist. In Abb.10b (S.23) sind von Hayd berechnete Kontinua bei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben (47). Diese berechneten Spektren zeigen gleichfalls eine Temperaturunabhängigkeit, die in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden steht. Die Ursache für diese Unabhängigkeit kann mit Hilfe von Abb.50 gut verstanden werden. Die darin dargestellten berechneten Übergänge von H_5O_2^+ sind mehr oder weniger temperaturabhängig, da die Population der Grundzustände mit zunehmender Temperatur abnimmt. Jedoch nimmt die Population der angeregten Zustände in gleichem Maße zu. Das bedeutet, wenn ein Übergang mit steigender Temperatur abnimmt, nimmt ein diesem benachbarter Übergang in gleicher Weise zu. Diese gleichzeitige Zu- und Abnahme kompensieren einander und ergeben die Temperaturunabhängigkeit.

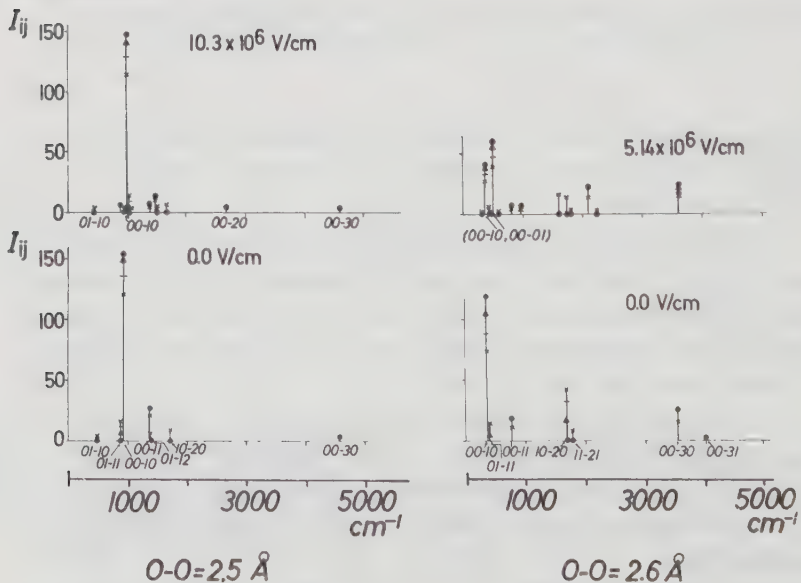


Abb.50: Relative Absorptions-Intensitäten von Übergängen in H_5O_2^+ bei unterschiedlichen O-O Abständen und bei verschiedenen Temperaturen (*, 0; ■, 100; ▲, 200; -, 300; X, 400 °K) (entnommen (8)).

2) Sowohl der Kontinuumsrückgang als auch die Bandenänderungen in Spektren 10 molarer HCl deuten daraufhin, daß die Polarisierbarkeit der $(\text{OH}\cdots\text{O})^+$ Brücken ab einer bestimmten Konzentration mit steigender Temperatur abnimmt. Da nach den ersten Befunden das Kontinuum temperaturunabhängig ist, muß dieser Effekt auf die Zunahme der lokalen Unsymmetrien im Netzwerk der Hydratstruktur zurückgeführt werden.

VII.2. p-Toluolsulfonsäure

Im Hinblick auf vergleichbare frühere Untersuchungen wurden IR-Spektren 2,5 molarer p-Toluolsulfonsäure-Lösung bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Wie für 5 molare HCl kann diesen Spektren allenfalls ein Trend entnommen werden. Danach ist (im Gegensatz zu HCl) mit steigender Temperatur eine Zunahme des Kontinuums zu beobachten. Betrachtet man diesen Effekt als real, läßt er sich gut verstehen. Wie in Kap.V beschrieben, liegt ein Großteil der abdissoziierten Protonen nicht als H_5O_2^+ sondern in den Wasserstoff-Brücken $\text{R-O}_2\text{SO}^-\cdots^+\text{HOH}_2$ vor. Letztgenannte Brücken sind zwar noch leicht polarisierbar, verursachen aber ein geringeres Kontinuum als H_5O_2^+ . Ein Kontinuumsanstieg mit der Temperatur ist danach so zu verstehen, daß sich mit zunehmender thermischer Bewegung vermehrt H_5O_2^+ Gruppierungen auf Kosten der $\text{R-O}_2\text{SO}^-\cdots^+\text{HOH}_2$ Brücken bilden.

VIII. Zusammenfassung

1. Es wurde die kontinuierliche Absorption in IR-Spektren wäßriger Säurelösungen in Abhängigkeit vom pK_a , der Säurekonzentration und dem wahren Dissoziationsgrad α_w untersucht:

a) Bei konstanter Säurekonzentration (z.B. 1 molaren und 5 molaren Lösungen) zeigte sich folgender charakteristischer Gang der Extinktionswerte der kontinuierlichen Absorption (= Untergrundsanstieg der Säurespektren gegenüber den Wasserspektren bei einer bestimmten Wellenzahl) in Abhängigkeit vom pK_a :

$pK_a < -2$: Die Extinktionswerte sind unabhängig vom pK_a , d.h. unabhängig von der speziellen Säure. Dieser Teil der Extinktionskurve entspricht einem Plateau.

$-2 < pK_a < 5$: Die Extinktionswerte nehmen mit zunehmendem pK_a stark ab.

Dieser Gang der Extinktionskurve deutet sehr stark daraufhin, daß das IR-Kontinuum im wesentlichen von den abdissoziierten Protonen verursacht wird.

b) Eine Analyse der IR-Spektren wäßriger Schwefelsäurelösungen zeigte, daß die abdissoziierten Protonen erst in Verbindung mit 2 Wassermolekülen den größten Beitrag zur kontinuierlichen Absorption liefern. Das entspricht den bisherigen Vorstellungen. Danach wird als Ursache für das Kontinuum an IR-Übergängen die sehr leichte Polarisierbarkeit der Wasserstoff-Brücken $(OH \cdots O)^+$ in $H_5O_2^+$ angesehen.

c) Für den pK_a -Bereich $-2 < pK_a < 5$ zeigte ein Vergleich der relativen Extinktion (= Extinktionswert bezogen auf das Extinktionsplateau) mit dem wahren Dissoziationsgrad α_w für eine bestimmte Konzentration, daß noch andere leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken existieren müssen, die mit zum Kontinuum beitragen. Es handelt sich dabei um Brücken der Typen $AH \cdots OH_2$

und $\text{AH} \cdots \text{AH}$ mit den Grenzstrukturen:



Die IR-Banden geben Aufschluß darüber, welche Position im zeitlichen Mittel vom Proton länger besetzt wird, das heißt, in welche Richtung das Gleichgewicht verschoben ist. Damit ist eine Entscheidung darüber möglich, auf welcher Seite der Wasserstoff-Brücke die tiefere Potentialmulde des unsymmetrischen Doppelminimumpotentials lokalisiert ist.

- d) Mit den zuletzt genannten Befunden konnte der Dissoziationsvorgang von Säuren in Wasser detaillierter als bisher beschrieben werden. Außerdem erklärte die Tatsache, daß neben H_5O_2^+ weitere leicht polarisierbare Wasserstoff-Brücken existieren, für einzelne Systeme scheinbar widersprüchliche Aussagen - ausgedrückt durch den pK_a (elektrochemischer Befund) auf der einen und dem wahren Dissoziationsgrad α_w (spektroskopischer Befund) auf der anderen Seite.

2. Eine von ihrer Umgebung isolierte Wasserstoff-Brücke mit symmetrischem Doppelminimumpotential wird bei Überlagerung äußerer Felder unsymmetrisch. Je nach Feldstärke vermindert sich dadurch die Polarisierbarkeit der Wasserstoff-Brücke und es ist eine geringere Kontinuumsabsorption zu erwarten. Eine experimentelle Bestätigung dieser Erwartung zeigte die Kontinuumsänderung von IR-Spektren wäßriger HCl-Lösungen mit Neutralsalzzusatz gegenüber den IR-Spektren der entsprechenden HCl-Lösungen ohne Zusatz. Es zeigte sich bei gleichem Anion eine Abhängigkeit des Kontinuums vom Kationenradius. Li^+ mit dem kleinsten Radius bewirkte den stärksten Kontinuumsrückgang. Diese Kontinuumsabnahme wurde mit zunehmendem Kationenradius weniger. Auf Grund des kleineren Radius kann sich Li^+ den leicht polarisierbaren Wasserstoff-Brücken mehr als die übrigen Kationen nähern, dadurch wird der Feldeinfluß größer.

Der Rückgang der Polarisierbarkeit der $(\text{OH}\cdots\text{O})^+$ Brücken in H_5O_2^+ bei Anwesenheit von Neutralsalzen und die damit verbundene stärkere Lokalisierung des Protons an ein O-Atom bewirkt eine Zunahme des Aktivitätskoeffizienten f_{H^+} . Damit konnte die vielfach beobachtete Abnahme des pH-Wertes von Säurelösungen bei Neutralsalzzusatz gedeutet werden.

3. In IR-Spektren nicht allzu konzentrierter HCl-Lösungen zeigte sich, daß das Kontinuum temperaturunabhängig ist. Dies in Übereinstimmung mit Kontinuumsberechnungen. Die Berechnungen ergaben, daß sich die Änderungen der Übergänge von H_5O_2^+ mit der Temperatur gerade kompensieren.

Literatur

- (1) R.Suhrmann und F.Breyer, Z.physik.Chem.(Leipzig) B 23, 193 (1933)
- (2) Th.Ackermann, Z.physik.Chem.(Frankfurt) 27, 253 (1961); 41, 113 (1964)
- (3) G.Zundel, H.Noller und G.-M.Schwab, Z.Elektrochem. 66, 129 (1962)
- (4) G.Zundel und H.Metzger, Z.physik.Chem.(Frankfurt) 58, 225 (1968)
- (5) Th.Ackermann, G.Zundel und K.Zwernemann, Z.physik.Chem.(Frankfurt) 49, 331 (1966)
- (6) E.G.Weidemann und G.Zundel, Z.Naturforschung 25a, 627 (1970)
- (7) R.Janoschek, E.G.Weidemann, H.Pfeiffer und G.Zundel, J.Amer.Chem.Soc. 94, 2387 (1972)
- (8) R.Janoschek, E.G.Weidemann und G.Zundel, JCS Faraday II 69, 505 (1973)
- (9) G.Zundel und J.Mühlinghaus, Z.Naturforschung 26b, 546 (1971)
- (10) W.Seßler und G.Zundel, Z.physik.Chem.(Frankfurt) 79, 180 (1972)
- (11) D.Schiöberg und G.Zundel, JCS Faraday II 69 771 (1973)
- (12) R.Lindemann und G.Zundel, JCS Faraday II 68 979 (1972)
- (13) G.Zundel und H.Metzger, Z.physik.Chem.(Leipzig) 235, 333 (1967)
- (14) G.Zundel und H.Metzger, Z.physik.Chem.(Frankfurt) 59, 225 (1968)
- (15) K.Schwabe, Electrochim.Act. 12, 67 (1967)
- (16) K.Schwabe, Sitzungsberichte der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Math.-naturwiss.Klasse, Bd.109, Heft 6 (1972)
- (17) I.Kampschulte-Scheuing: Dissertation, Universität München (1969)
- (18) K.P.Hofmann: Dissertation, Universität München (1972)
- (19) R.Herbeck: Dissertation, Universität München (1974)
- (20) C.H.Cartwright, Phys.Rev. 49, 470 (1936)
- (21) G.Zundel: "Hydration und Intermolecular Interaction"; Academic Press New York 1969

- (22) J.J.Fox und A.E.Martin, Proc.Roy.Soc.(London) A 174, 234 (1940)
- (23) E.Greinacher, W.Lüttke und R.Mecke, Z.Elektrochem. 59, 23 (1955)
- (24) M.O.Bulanin, Opt. i Spektroskopiya 2, 557 (1957)
- (25) M.Falk und P.A.Giguère, Can.J.Chem. 35, 1195 (1957)
- (26) G.E.Walrafen, J.Chem.Phys. 36, 1035 (1962)
- (27) G.E.Walrafen, J.Chem.Phys. 40, 3249 (1964)
- (28) G.E.Walrafen, J.Chem.Phys. 44, 1546 (1966)
- (29) W.A.Senior und W.K.Thompson, Nature 205, 170 (1965)
- (30) D.F.Hornig, J.Chem.Phys. 40, 3119 (1964)
- (31) W.Luck, Naturwissenschaften 52, 49 (1965)
- (32) J.Morgan und B.E.Warren, J.Chem.Phys. 6, 666 (1938)
- (33) W.Luck, Ber.chem.Forschung 4, 653 (1964)
- (34) W.Luck, Angew.Chem. 75, 691 (1963)
- (35) G.C.Pimentel und A.L.McClellan: "The Hydrogen Bond"; Freeman, San Francisco, California (1960)
- (36) J.E.Bertie und E.Walley, J.Chem.Phys. 40, 1637 (1964)
- (37) M.J.Taylor und E.Whalley, J.Chem.Phys. 40, 1660 (1964)
- (38) D.F.Hornig, H.F.White und F.P.Reding, Spectrochim. Acta 12, 338 (1958)
- (39) G.Zundel, Allg.Prakt.Chem. (Wien) 21, 329 (1970)
- (40) B.E.Conway, J.O'M.Bockris und H.Linton, J.Chem.Phys. 24, 835 (1955)
- (41) P.A.Kollman und L.C.Allen, J.Chem.Phys. 51, 3286 (1969)
- (42) J.Brickmann und H.Zimmermann, J.Chem.Phys. 50, 1608 (1969)
- (43) J.Brickmann, A.Licha und H.Zimmermann, Ber.Bunsenges. phys.Chem. 75, 1324 (1971)
- (44) Schuster, Zundel, Sandorfy eds.: "The Hydrogen Bond - Recent Developments in Theory and Experiments"; North Holland, im Druck
- (45) E.G.Weidemann und G.Zundel, Z.Physik, 198, 288 (1967)
- (46) R.Janoschek, Theoret.chim.Acta (Berl.) 29, 57 (1973)
- (47) A.Hayd, E.G.Weidemann und G.Zundel, in Vorbereitung
- (48) Z.Pawlak und L.Sobczyk, in Adv.Relax.Processes, vol.6 (1973), (Elsevier Publ., Amsterdam)

- (49) G.Kortüm: "Lehrbuch der Elektrochemie"; 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1966
- (50) G.M.Barrow: "Physikalische Chemie III"; 2. Auflage, Bohmann-Verlag, Heidelberg 1971
- (51) K.Schwabe: "pH-Meßtechnik"; Th. Steinkopf Verlag, Dresden 1963
- (52) L.P.Hammett und A.J.Deyrup, J.Am.Chem.Soc. 54, 2721 und 4239 (1932)
- (53) H.Metzger: Dissertation, Universität München (1966)
- (54) E.Steger und K.Herzog, Z.allg.Chem. 331, 169 (1964)
- (55) A.Chapman und L.E.Thirwell, Spectrochim.Acta 20, 937 (1964)
- (56) R.Blinc und D.Hadži, Molecular Physics 1, 391 (1958)
- (57) R.Blinc und D.Hadži, Spectrochim.Acta 16, 853 (1960)
- (58) R.Blinc und D.Hadži: "Hydrogen Bonding"; Pergamon Press, London (1959) S.147 ff
- (59) S.E.Bacon und R.S.Pease, Proc.Roy.Soc. A 230, 359 (1955)
- (60) S.Dentoni und D.Hadži, Spectrochim.Acta 20, 949 (1964)
- (61) S.Dentoni und D.Hadži, J.Chem.Soc. 316 (1955)
- (62) S.Dentoni und D.Hadži, J.Chim.Phys. 53, 760 (1956)
- (63) A.Albert und E.P.Serjeant: "Ionization Constants of Acids and Basis"; Methuen and Co Ltd 1962
- (64) Landolt - Börnstein: "Zahlenwerte und Funktionen"; 6. Aufl., Springer Berlin, Bd. 2, Teil 7, S.839 (1960)
- (65) A.F.Holleman und E.Wiberg: "Lehrbuch der anorganischen Chemie"; 57.-70. Aufl., Walter de Gruyter & Co, Berlin 1964
- (66) A.F.Holleman und F.Richter: "Lehrbuch der organischen Chemie"; 37.-41. Aufl., Walter de Gruyter & Co, Berlin 1961
- (67) Handbook of Chemistry and Physics; 44.Aufl., Chem. Rubber Publ. Co, Clebeland/Ohio 1963
- (68) A.R.Katritzky (Hrsg.): "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry"; Academic Press, New York (1963)
- (69) D.Hadži und N.Sheppard, Proc.Roy.Soc. A 216, 247 (1953)
- (70) D.Hadži, Pure Appl. Chem. 11, 435 (1965)
- (71) D.Hadži und N.Kobilarov, J.Chem.Soc. A 439 (1966)

- (72) M.Falk und P.A.Giguère, Can.J.Chem. 35, 1195 (1957)
- (73) P.A.Giguère und R.Savoie, Can.J.Chem. 38, 2467 (1960)
- (74) P.A.Giguère und R.Savoie, J.Amer.Soc. 85, 287 (1963)
- (75) R.Savoie und P.Giguère, J.Chem.Phys. 41, 2698 (1964)
- (76) G.E.Walrafen und D.M.Dodd, Trans.Faraday Soc. 85, 287 (1963)
- (77) K.Stopperka, Z.anorg.allg.Chem. 344, 263 (1966)
- (78) H.Chen und D.E.Irish, J.Phys.Chem. 75, 2672 (1971)
- (79) G.H.Hood und C.A.Reilly, J.Chem.Phys. 27, 1126 (1957)
- (80) R.J.Gillespie und E.A.Robinson, Can.J.Chem. 40, 784 (1962)
- (81) T.F.Young und G.E.Walrafen, Trans.Faraday Soc. 57, 34 (1961)
- (82) D.E.Irish und H.Chen, J.Phys.Chem. 74, 3796 (1970)
- (83) M.M.Kreevoy und C.A.Mead, J.Amer.Chem.Soc. 84, 4596 (1962)
- (84) M.M.Kreevoy und C.A.Mead, Discuss. Faraday Soc. 39, 166 (1965)
- (85) S.Denton und D.Hadžić, J.chim.Phys. 760 (1956)
- (86) A.Simon und H.Kriegsmann, Chem.Ber. 89, 2384 (1956)
- (87) R.A.Mock, C.A.Marshall und T.E.Skykhous, J.Phys. Chem. 58, 498 (1954)
- (88) L.Kotin und M.Nagasawa, J.Amer.Chem.Soc. 83 1026 (1961)
- (89) R.H.Dinius und G.R.Choppin, J.Phys.Chem. 66, 268 (1961)
- (90) K.P.Hofmann und G.Zundel, Z.Naturforsch. 29c, 19 (1974)
- (91) G.Papakostidis und G.Zundel, Z.Naturforsch. 28b, 323 (1973)
- (92) E.Spinner, J.Chem.Soc. 4217 (1964)
- (93) E.Spinner, J.Chem.Soc. B 879 (1967)
- (94) G.Zundel und J.Mühlinghaus, Z.Naturforschung 26b, 546 (1971)
- (96) D.F.De Tar und R.W.Novak, J.Am.Chem.Soc. 92, 1361 (1970)
- (97) J.-O.Lundgren und J.M.Williams, J.Chem.Phys. 58, 788 (1973)

- (98) T.Kjällman und I.Olovsson, Acta Crystallogr. B 28, 1692 (1971)
- (99) J.-O.Lundgren und I.Olovsson, Acta Crystallogr. 23, 966 (1967)
- (100) I.Olovsson, J.Chem.Phys. 49, 1063 (1968)
- (101) J.Almlöf, Acta Crystallogr. 28, 481 (1972)
- (102) J.-O.Lundgren, Acta Crystallogr. 28, 475 (1972)
- (103) J.-O.Lundgren und I.Olovsson, J.Chem.Phys. 49, 1068 (1968)
- (104) A.Eriksson und J.Lindgren, J.Acta Chem.Scand. 26, 1591 (1972)
- (105) S.Gilbert und N.Sheppard, Chem.Com. 337 (1971)
- (106) R.D.Gillard und G.Wilkinson, J.Chem.Soc. 1640 (1964)
- (107) B.S.Ault und G.C.Pimentel, J.Phys.Chem. 77, 57 (1973)
- (108) L.Basile, P.La Bonville, J.R.Ferraro und J.M.Williams, J.Chem.Phys. (1973)
- (109) H.S.Harned und B.B.Owen: "Physical Chemistry of Electrolytic Solutions"; Reinhold, New York (1950) S.438
- (110) H.S.Harned und M.A.Cook, J.Amer.Chem.Soc. 59, 1890 (1937)
- (111) H.S.Harned, J.Physic.Chem. 58, 683 (1954)
- (112) H.S.Harned und R.Gary, J.Amer.Chem.Soc. 76, 5924 (1954)
- (113) B.F.Reiff, Z.anorg.allg.Chem. 208, 321 (1932)
- (114) F.Seitz: "The Modern Theory of Solids"; McGraw Hill Book Co, New York (1940)
- (115) L.Pauling: "The Nature of the Chemical Bond"; 3.Aufl., Cornell University Press, Ithaca , N.Y. (1960)
- (116) S.Trautmann und L.Ambard, J.Chim.Physique 53, 389 (1956)
- (117) E.Kálmán, Z.Physik.Chem. (Leipzig) 248, 123 (1971)
- (118) E.Kálmán, Z.Physik.Chem. (Leipzig) 246, 141 (1971)
- (119) E.Kálmán, Acta Chim.Acad.Sci.Hungaricae 72, 407 (1972)

L E B E N S L A U F

Name: Dag Schiöberg

Geburtsdatum und -ort: 6. Okt. 1940 in Graz/Österreich

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

Schulbildung: 1947 - 56 Volksschule in Schmedeswurth (Holstein), Braunschweig und Obernburg (Bayern)
1963 - 65 Abendschule in Berlin
Nov. 1965 Reifeprüfung für Schul-fremde in Berlin

Wehrdienst: 1961 - 62 in Mittenwald

Berufsausbildung: 1956 - 60 Chemielaborantenlehre in Obernburg

Berufliche Tätigkeiten: Chemielaborant
1960 - 61 in Freiburg
1962 - 64 in Berlin

Universitätsbildung:

1966 - 72 Physikstudium an der Universität München

Nov. 1968 Vordiplom

Mai 1972 Diplom (Anfertigung der Diplomarbeit am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München)

Seit Juni 1972 Anfertigung vorliegender Doktorarbeit am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

